

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Assemblagem, arranque e optimização de uma unidade de VSA de Demonstração para produção de Oxigénio.

Tese de Mestrado

de

Danielson Barros de Pina

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

SYSADVANCE, S. A



Orientador na FEUP: Professor Adélio Mendes

Orientador na SYSADVANCE, S.A: Doutor Patrick Bárcia



Departamento de Engenharia Química

Fevereiro de 2013

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus pais pela oportunidade que me deram de estudar na FEUP.

Ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade Engenharia Universidade do Porto, ao meu orientador o professor Adélio Mendes pelo apoio prestado durante estes 5 meses de realização da dissertação.

A sysadvance pela oportunidade dada para desenvolvimento da dissertação e por ter sempre disponibilizado todos os recursos necessários para a conclusão da mesma.

Ao meu orientador doutor Patrick Bárcia pela disponibilidade total, o acompanhamento e pelos novos conhecimentos transmitido.

Aos meus irmãos e a minha pelo sacrifício que fizeram para que nunca deixasse de estudar.

A minha namorada por ter estado sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis e pelo apoio prestado.

Aos meus amigos por terem me sempre apoiado para que nunca desistisse.

Resumo

O oxigénio é o segundo composto mais abundante na atmosfera terrestre e é indispensável para a sobrevivência dos seres vivos. Na atmosfera a sua concentração é de aproximadamente 21 %. Industrialmente é necessário oxigénio com diferentes graus de pureza principalmente para conduzir processos de oxidação.

A produção de oxigénio através de processos de adsorção com modulação de pressão está normalmente limitada a uma concentração máxima de 95 %, o que é suficiente para a maior parte das aplicações. A melhoria contínua dos adsorventes e o fim da validade de patentes de referência tem levado aos construtores deste tipo de tecnologias a desenvolverem sistemas mais eficientes.

Realizou-se um levantamento das principais formas de obtenção do oxigénio a partir do ar atmosférico (concentração ca. 95 %), as principais aplicações. Foi ainda realizado um estudo de mercado.

Neste contexto, foi construída uma unidade laboratorial de VPA (vacuum swing adsorption) para a produção de oxigénio que permitiu avaliar as condições operatórias mais críticas e projetar, construir e arrancar um protótipo industrial duma unidade de VSA. Finalmente, foram realizados testes nesta unidade de VPSA conducentes à optimização da produção de oxigénio - minimização do factor de ar.

Palavras-chave (Tema):

VSA, optimização, oxigénio e PSA.

Abstract

Oxygen is the second most abundant compound in the earth's atmosphere and is essential for the survival of living beings. Its concentration in the atmosphere is approximately 21%. Industrially oxygen with different degrees of purity is particularly required to conduct oxidation processes.

The oxygen production by adsorption processes modulated pressure is normally limited to a maximum concentration of 95%, which is sufficient for the majority of applications. The continuous improvement of adsorbents and the end of the validity of the reference patents has led to manufacturers of such technologies to develop more efficient systems.

We conducted a survey of the main ways of obtaining oxygen from the air (concentration 95%), the main applications. We also carried out a market survey.

In this context, we constructed a laboratory unit VSA (vacuum swing adsorption) for the production of oxygen which allowed us to assess the most critical operating conditions and design, build and start an industrial prototype of a VSA unit. Finally, tests were conducted on this unit to optimize the leading VPSA oxygen production - minimization of the air factor.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

Índice

Índice	i
Notação e Glossário	iii
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e apresentação do projeto	1
1.2 Apresentação da Empresa	2
1.3 Contributos do Trabalho	3
2 Estudo do mercado para produção de oxigénio.....	4
2.1 Consumo e aplicações de oxigénio	4
2.2 Tecnologia para produção do oxigénio	6
2.2.1 Processos cíclicos de adsorção em leito fixo (PSA, VSA e VPSA)	6
2.2.2 Sistemas de separação por membranas.....	9
2.2.3 Destilação criogénica.....	9
2.3 Análise concorrencial na produção da tecnologia de VSA para oxigénio	10
3 Estado da Arte na produção de oxigénio por VSA	13
4 Descrição Técnica.....	15
4.1 Caracterização de adsorvente	15
4.2 Unidade VSA experimental.....	17
4.2.1 Descrição do processo e o ciclo produtivo	18
4.2.2 Dimensionamento da unidade.	18
4.2.3 Resultados	19
4.3 Unidade VSA demonstração	24
4.3.1 Dimensionamento da unidade	26
4.3.2 Dimensionamento do permutador	28
4.4 Resultados	29
5 Análise económica	36
6 Conclusões	41

6.1	Objectivos Realizados	41
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	42
	Referências	43
Anexo 1	Parâmetros estudados durante a optimização do VSA experimental.	45
Anexo 2	Parâmetros estudados durante a optimização da unidade pré-série.	46
Anexo 3	Diagrama de distribuição do tamanho dos poros.....	49

Notação e Glossário

A_s	Área secção recta da coluna	m^2
V_c	Volume da coluna	L
q_{max}	Quantidade máxima adsorvida	$mol \cdot kg^{-1}$
q	Quantidade adsorvida	$mol \cdot kg^{-1}$
h_c	Altura da coluna	m
m_{ads}	Massa do adsorvente	kg
Q	Caudal	$L \cdot min^{-1}$
V_{inst}	Velocidade instantânea do gás	$m \cdot s^{-1}$
d	Diâmetro das partículas	m
D	Diâmetro da coluna	m
W_{sh}	Velocidade de choque	$m \cdot s^{-1}$
U_0	Velocidade superficial	$m \cdot s^{-1}$
K_c	Ganho proporcional	S

Letras gregas

δ	Erro acumulativo	
ϵ_{leito}	Porosidade do leito	
ρ_{leito}	Densidade do leito	$Kg \cdot m^{-3}$
ρ_{part}	Densidade da partícula	$Kg \cdot m^{-3}$
\tilde{I}_i	Ganho integral	S
\tilde{I}_d	Ganho derivativo	S

Índices

Prod	Produto
ads	Adsorvente
St	Tempo estequiométrico
f	Final
c	Coluna

Lista de Siglas

PSA	Pressure swing adsorption
VPSA	Vacuum pressure swing adsorption
VSA	Vacuum swing adsorption
O ₂	Oxigénio

1 Introdução

1.1 Enquadramento e apresentação do projeto

O oxigénio é caracterizado como um gás incolor, que não possui cheiro e nem sabor. Na forma líquida ou sólida apresenta uma cor azul, apresenta baixa solubilidade em água e é considerado como um dos elementos mais importantes na química orgânica[2].

A maior parte ou quase a totalidade do oxigénio existente na natureza encontra-se na forma diatómica. Trata-se do segundo composto com maior percentagem na constituição do ar atmosférico, com aproximadamente 21% como se pode ver na figura 1[3].

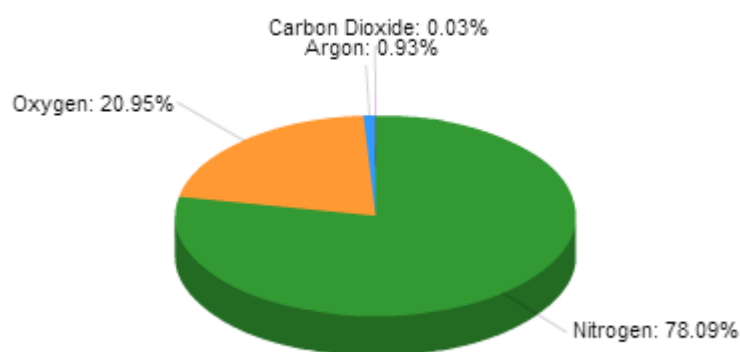


Figura 1 Composição do ar atmosférico (adaptado de [4])

O oxigénio foi descoberto graças às experiências realizadas por diversos cientistas, onde o principal objectivo era explicar os fenómenos que ocorriam na formação da chama quando este se encontrava na presença do ar atmosférico. As primeiras moléculas do oxigénio foram designadas pelo nome de “ar de fogo” pelo sueco Carl Scheel. No ano de 1773, realizou uma experiência laboratorial que consistia na decomposição do ácido nítrico através do aquecimento e concluiu que a daí originava um gás que queimava brilhantemente, o oxigénio.[3]

Um ano mais tarde o inglês Joseph Priestley prosseguiu com experiências idênticas e chegou à mesma conclusão através do aquecimento do óxido de mercúrio e também concluiu que na ausência desse gás as plantas e os animais morrem. A ele se atribui a descoberta do oxigénio, mas quem deu o nome de oxigénio a estas moléculas foi o francês Antoine Lavoisier. A origem do nome veio da junção de duas palavras gregas, a “oxys” e o “genes” que juntas significam “formação de ácido [3]

O oxigénio foi usado como o elemento padrão de comparação para cada um dos outros elementos até 1961, altura quando a União Internacional de química pura estabeleceu um novo padrão, o carbono.[3]

Este trabalho projecto foi elaborado ao longo do 1º semestre do ano lectivo 2013/2014, no âmbito da unidade curricular de Dissertação do 5º ano do curso Mestrado Integrado Engenharia Química.

Durante a realização deste projecto de dissertação, os trabalhos experimentais foram realizados na empresa Sysadvance.

Tinha-se como principal objectivo na realização deste projecto, a montagem, o arranque e optimização de uma unidade de VSA (vacuum swing adsorption) de demonstração para produção de oxigénio a baixa pressão. Pretendia-se ainda garantir que o sistema desenvolvido fosse competitivo, capaz de concorrer com as outras tecnologias (PSA, destilação criogénica e membranas), tendo sempre em vista a realidade da relação entre o custo de investimento e o custo de operação.

A produção do oxigénio através de método cíclico de adsorção tem vindo a ser implementada a nível industrial desde a década de 70 [5]. Grandes avanços foram conseguidos com o passar dos anos, pode dizer-se que quase numa proporcionalidade directa.

Uma unidade convencional de VSA é constituída por duas colunas de adsorvente constituindo leitos fixos, um conjunto de válvulas para manuseamento dos caudais, uma bomba usada para pressurizar as colunas de adsorção e uma segunda para fazer a regeneração da das mesmas [6].

Este projecto desenvolvido permite contornar todas estas complexidades do VSA convencional com sistema bi-coluna. Inclui inovações das quais se pode destacar o uso de uma só coluna de adsorção em vez de duas colunas em paralelo, minimização de número de válvulas, redução do peso ou a própria optimização do espaço e facilidade de instalação.

Os resultados obtidos mostram que este tipo de gerador (mono coluna) é energeticamente eficiente sendo capaz de competir com outras tecnologias alternativas disponíveis no mercado.

1.2 Apresentação da Empresa

A SYSADVANCE, Sistemas de Engenharia, S.A., é uma empresa especializada na área da tecnologia industrial e da integração de sistemas avançados para separação de gases. A forte ligação científica aos laboratórios da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, instituição com 20 anos de experiência na tecnologia de separação de gases, permitem

oferecer produtos e soluções que dotem as empresas com quem coopera de vantagens competitivas e *know-how* tecnológico [7].

A SYSADVANCE oferece soluções no campo da indústria farmacêutica, aviação civil, indústria de componentes electrónicos, indústria de alumínio, metalomecânica, indústria automóvel, indústria alimentar, serviços para a indústria, bens de equipamento, laboratorial e médico. A SYSADVANCE é o único fabricante ibérico de sistema de produção de azoto e oxigénio por Pressure-Swing Adsorption (PSA), e assume uma posição de destaque no top europeu dos 10 maiores fabricantes deste género de sistemas. A SYSADVANCE orgulha-se também de ser fornecedora de serviços de I&D à *NASA/White laboratories* e *Carbueros Metalicos* [7].

A Sysadvance encontra-se devidamente acreditado pela SGS UK de acordo com as normas ISO 13485 e a ISO 9001, para poder fornecer sistemas de geração de oxigénio a redes hospitalares para dispositivos do tipo IIb. Para além destas duas certificações também a Sysadvance é acreditado de acordo com a norma ISO 10083 que dá-lhe a credibilidade para fornecer os hospitais com gases medicinais através duma rede pipeline a partir duma unidade de produção de oxigénio [7].

As instalações da sysadvance estão localizadas na zona industrial da Maia, onde possui uma infra-estrutura com 2000 m², constituída por zonas de escritório, uma secção de produção onde foi assemblada a unidade VSA demo e um laboratório de I&D onde se procedeu à montagem e testes do VSA experimental desenvolvido no âmbito deste projecto [7].

1.3 Contributos do Trabalho

Este foi desenvolvido na Sysadvance. Este representa uma mais-valia para esta empresa, uma vez que passará a contar agora com mais um novo produto competitivo na sua gama de oferta de soluções. Permitindo assim alargar o leque de soluções disponíveis para os clientes.

A unidade desenvolvida encontra-se na sysadvance para realização de novos testes e para demonstração aos clientes.

2 Estudo do mercado para produção de oxigénio

Foi realizada uma análise de mercado, tendo sido feito o levantamento dos concorrentes mais directos à produção do oxigénio e comercialização do mesmo usando a tecnologia VSA e os concorrentes com tecnologias alternativas.

2.1 Consumo e aplicações de oxigénio

A figura 2 mostra a tendência de evolução da produção do oxigénio nos Estados Unidos entre 1989 e 2004.

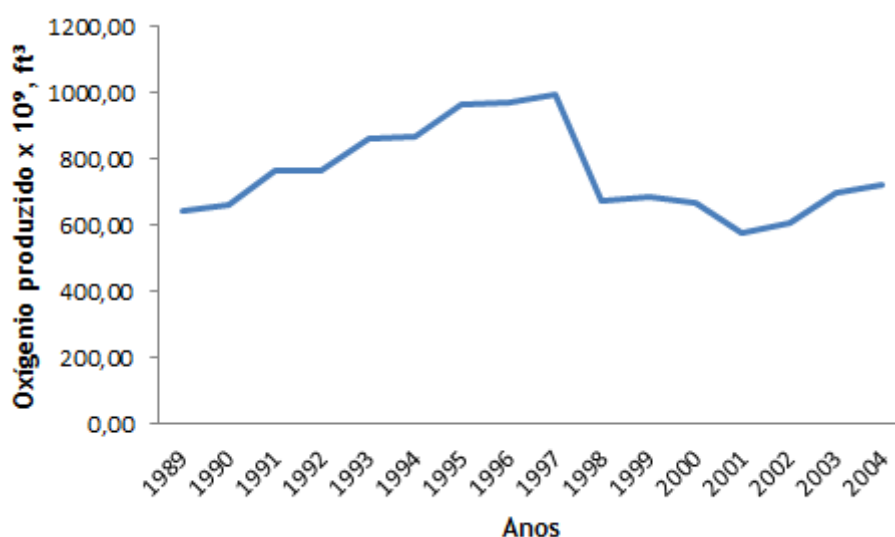


Figura 2 Evolução da produção do oxigénio (extraído de [8])

É de notar no gráfico da figura 2 que a tendência evolutiva da produção do oxigénio evidencia um crescimento significativo entre os anos 89 a 97. É de notar ainda que por um curto período de tempo, 1997 a 2000 teve um decréscimo considerável, mas que rapidamente voltou a recuperar.

As quantidades apresentadas no gráfico acima correspondem a produção do oxigénio através das diferentes tecnologias: a destilação criogénica, adsorção e separação por membranas.

Hoje em dia, o consumo de químicos industriais têm vindo a aumentar e o consumo do oxigénio não foge a regra. Este consumo faz do oxigénio o terceiro químico industrial mais produzido em todo o mundo [9].

Grande parte do oxigénio comercial produzido é utilizado na indústria pesada e química, tanto no continente europeu como nos E.U.A como pode-se ver na Tabela 1.

Tabela 1 Consumo do oxigénio nos EUA e europa por sectores e actividade industrial [9].

Sectores Indústrias	Mercado Americano/Estados Unidos (%)	Sectores Indústrias	Mercado Europeu (%)
Produção de metais primários (Ex: aço ou liga de aço)	49	Produção de metais Primários (Ex: aço ou liga de aço)	40
Química e gasificação	25	Química e gasificação	27
Refinarias petrolíferas	6	Refinarias petrolíferas	5
Cortes e soldaduras	6	Produto metálicos	6
Vidro, argila e produtos de betão	6	Serviços de saúde	6
Serviços de saúde	4	Papel	4
Papel	2	Tratamento de águas	3
Tratamento de águas	1	Outros	4
Outros	1		

Pode-se concluir com os dados desta tabela que a maior parte do oxigénio produzido na europa e nos EUA é utilizada em produção de metais primário e nas indústrias química e gasificação. A soma do consumo pertencente a estes dois sectores é de 74 % para os EUA restando 26 % para os outros e no continente europeu correspondem a 67 % restando 37 % para os outros.

A produção do oxigénio comercial constitui actualmente um mercado vastamente explorado, graças a variabilidade de aplicações que apresenta.

As principais aplicações do oxigénio produzido através do VSA passam por:

- Aplicações médicas, para tratamento dos pacientes com problemas respiratórios;
- Uso nas fornalhas de combustão, para queima e fundição de matérias tais como o aço;
- Aquacultura ou aquicultura;
- Na produção do ozono para conservação de alimentos e desinfecção da água;
- Diversas industriais químicas e petroquímicas em elevados números de processos como reagente para melhorar a produtividade. Por exemplo, em refinarias, vidreiras;

- Branqueamento ecológico do papel evitando assim desta forma ao recurso de substâncias com cloro;
- Tratamento de águas residuais, onde aumenta a actividade biológica;
- Captação e armazenagem do carbono, permitindo assim concentrar o dióxido de carbono existente nos fumos industriais, entre outras aplicações[10].

2.2 Tecnologia para produção do oxigénio

As tecnologias descritas nas secções 2.2.1, 2.2.2 e a 2.2.3 são as principais alternativas à tecnologia do VSA na produção do oxigénio comercial [11].

Estas diferentes formas de produção do oxigénio comercial apresentam fundamento em pressuposto diferentes, mas todas elas apresentam como capazes de oferecerem competitividade económica na produção do oxigénio em pequenas, médias e grandes escalas.

2.2.1 Processos cíclicos de adsorção em leito fixo (PSA, VSA e VPSA)

O sistema de produção de oxigénio através da tecnologia pressure swing adsorption é semelhante à de VSA, diferem nas pressões de operação e na forma de regeneração das colunas. Um sistema típico de PSA convencional para produção de oxigénio é constituído por duas colunas contendo partículas sólidas microporosas empacotada construindo um leito fixo. A fonte de alimentação pode ser por norma um compressor ou um soprador, um conjunto de válvulas para manuseamento dos caudais e um tanque de armazenamento. A figura que se segue mostra um diagrama processual dum sistema de produção de oxigénio do tipo PSA.

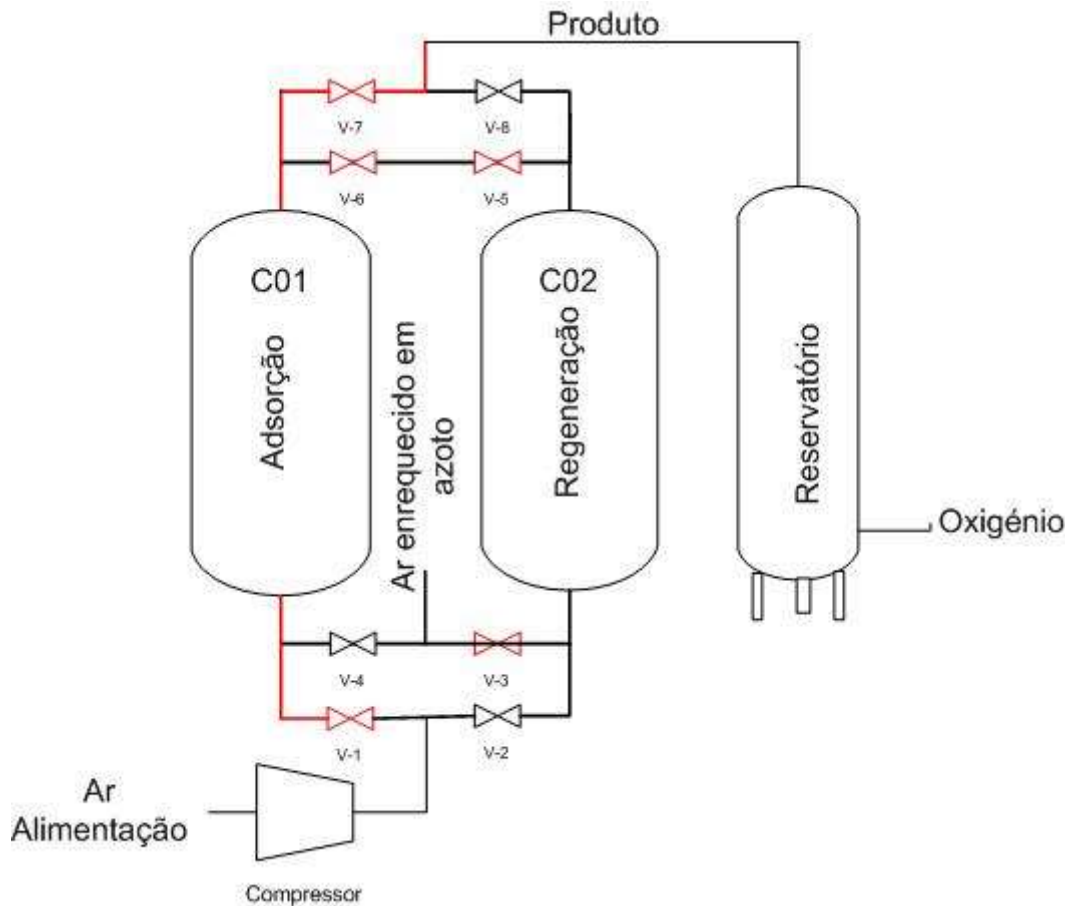


Figura 3 - PSA de oxigénio convencional.

A separação dos componentes baseia-se na adsorção selectiva de um dos componentes constituintes da mistura de alimentação, ar. Neste caso o componente retido no adsorvente será o azoto uma vez que se pretende produzir o oxigénio [12]. Esta separação deve à existência de diferença no equilíbrio de adsorção ou de velocidade (cinética) de adsorção dos componentes [13]. De acordo com a figura 3 enquanto a coluna C01 está a ser pressurizada através da alimentação, a coluna C02 está a ser regenerada, eliminando assim o contaminante através da despressurização. Este processo ocorre de forma cíclica, permitindo desta forma manter sempre constante o caudal de produção. As sequências de etapa podem ser descritas como se segue:

- **Pressurização**, esta etapa inicia-se com aberturas da válvula V-1 por onde passa o ar vindo do compressor e alimentado à coluna C01 até atingir a pressão de operação[11]. Essa etapa trata-se duma etapa de curta duração, cerca de 1 a 10 segundos [14];
- **Alimentação / Produção**, com a coluna pressurizada abre-se a válvula V-7 e continuar-se-á alimentado a coluna mantendo a pressão constante ou praticamente inalterada entre 20 a 30 segundos [3]. Durante esse tempo, juntamente com o tempo de pressurização ocorre adsorção selectiva do azoto e de outros contaminantes que

progridem ao longo do leito. A etapa finaliza antes de essa frente atingir o topo da coluna. Nesta altura corta-se a alimentação fechando a válvula V-1;

- *Despressurização*, esta etapa é também designada por etapa de regeneração por ser aquela onde se dá a regeneração da coluna C02 através da dessorção do contaminante retido no adsorvente. Ela é feita através da abertura da válvula de despressurização V-3, reduzindo assim a pressão total libertando o azoto e outros contaminantes adsorvidos para atmosfera [11];
- *Purga*, esta etapa é feita a partir da linha de saída de oxigénio na coluna C01[15]. A etapa de purga é tida como crucial para obtenção duma separação com maior eficiência, pois complementa a etapa de despressurização. O seu uso faz aumentar a pureza, mas como em qualquer processo esta deve ser otimizada dado que a partir dum certo ponto o ganho é marginal[16]. Este caudal é controlado com auxílio das válvulas V-5 e V-6.

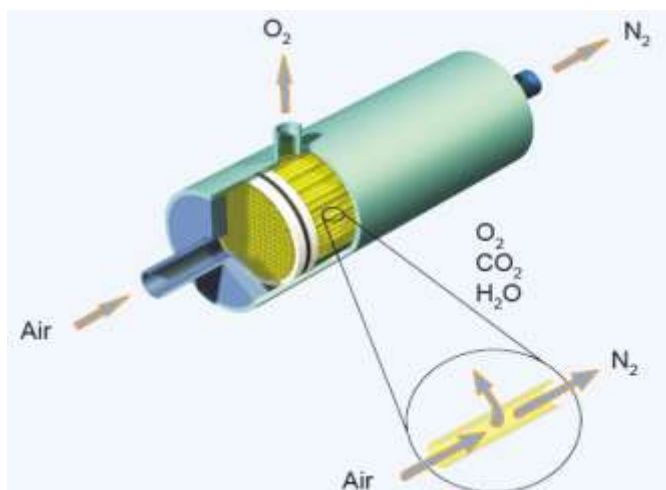
As etapas descritas acima referem-se ao processo de produção da coluna C01. As válvulas envolvidas nesta fase do processo foram identificadas em cada uma das etapas e no diagrama processual estão identificadas a vermelho bem como o caminho da produção. O ciclo descrito trata-se do ciclo proposto por Skarstrom [14].

A tecnologia VSA como já foi referido anteriormente é idêntica à do PSA. Também se trata de um processo cíclico, constituído por um conjunto de etapas sequenciais. Neste tipo de tecnologia a adsorção ocorre a baixa pressão (ligeiramente acima da pressão atmosférica) e a dessorção ocorre a pressão abaixo da pressão atmosférica (vácuo)[17].

A tecnologia VPSA é outra das alternativas, difere da tecnologia VSA pelo facto de a alimentação do ar ser feita sob pressão, todas as outras etapas são iguais a do VSA. Pode-se dizer que este tipo de sistema trata-se da acoplação da tecnologia do VSA com a do PSA.

2.2.2 Sistemas de separação por membranas

A produção do oxigénio através da separação do ar usando membranas também constitui uma outra alternativa. Este processo de produção baseia-se nas diferentes velocidades de permeação dos componentes constituintes do ar para fazer a separação. Este processo consiste na aplicação de uma diferença de pressão entre o lado da alimentação e o lado do permeado. Esta diferença de pressão é normalmente criada comprimindo o ar antes da alimentação elevando assim a pressões acima da pressão atmosférica ou mantendo o lado do



permeado sob um vácuo parcial[18]. O seu uso é recomendado para produção de oxigénio de média pureza, 50 % a 60 % [19].

Recentemente conseguiu-se grandes avanços tecnológicos na produção de oxigénio por membranas como por exemplo, a criação de uma nova membrana denominada por MIEC (mixed ionic eletronic conductor). Esta membrana é capaz de produzir $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ e suporta temperaturas até a $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [20].

Figura 4 Separação por membranas (extraído de [19])

2.2.3 Destilação criogénica

O processo de operação da destilação criogénica envolve por etapas de: compressão, purificação e separação. O processo inicia-se com o ar a ser comprimido para depois passar por uma etapa de pré-tratamento onde são removidas as primeiras impurezas, vapor de água



e o dióxido de carbono por via de adsortiva [21]. Em seguida, o ar limpo segue para um permutador onde é arrefecido pela troca de calor com a corrente de saída do produto. A corrente arrefecida é posteriormente alimentada a uma coluna de destilação onde se dá a separação do árgon, azoto e oxigénio. Após a separação os produtos líquidos são enviados para os tanques de armazenamento para depois serem distribuídos aos clientes e os produtos gasosos são comprimidos através de uma bomba criogénica até atingir a pressão do produto final desejado [11].

Figura 5 Destilação criogénica (extraído de [1]).

Analisando a figura 6 pode-se verificar que existe uma grande versatilidade no caudal e na pureza do oxigénio produzido para as diferentes tecnologias. Pode-se verificar ainda que o método de produção usando a adsorção apresenta viabilidade para uma grande gama de purezas e caudais de produção.

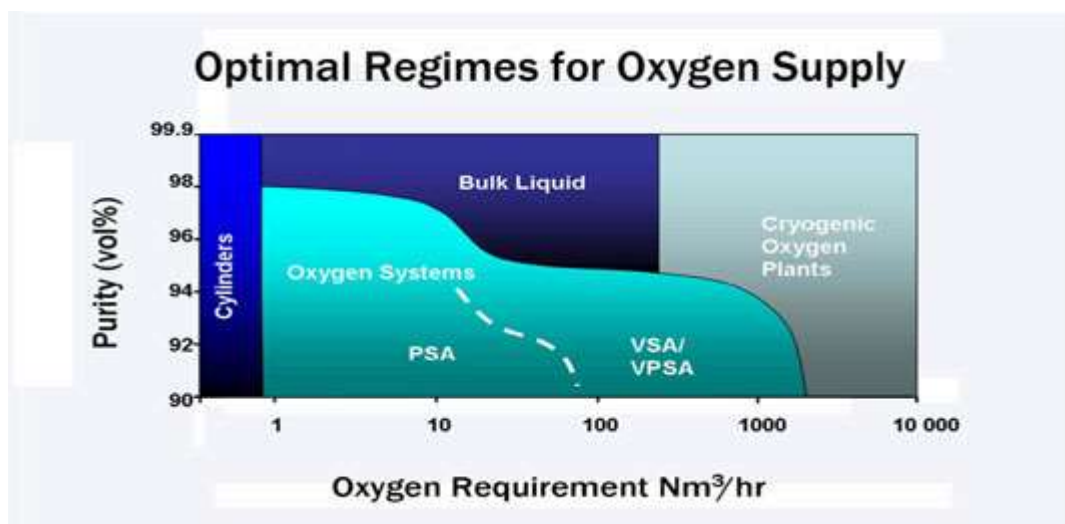


Figura 6 Diagrama para selecção de processo para produção do oxigénio (extraído de [22])

2.3 Análise concorrencial na produção da tecnologia de VSA para oxigénio

Em todo mundo são várias as empresas que se dedicam à produção de unidades de geração de oxigénio *on-site*. Os principais concorrentes estão centrados no continente americano e europeu. Um dos principais produtores de geradores para produção de oxigénio usando a tecnologia VSA é a Pacific Consolidated Industries (PCI), que apresenta uma vasta gama de modelos diferentes destes tipos de geradores. A PCI está localizada em Riverside, Califórnia, possui geradores capazes de produzir oxigénio numa gama de caudal que varia desde os 60 litros por minutos até a 1500 L·min⁻¹ com uma pureza a rondar os 93 +/- 3 %. Os VSA's da PCI estão distribuídos em 25 países diferentes [10].

Outro das grandes empresas que se dedica a produção da tecnologia VSA é a Air Liquide. Apesar de esta empresa ter maior foco no mercado de destilação criogénica, também instala sistemas do tipo VSA quando o consumo de oxigénio é elevado e quando a logística é complexa para transporte por camião [23].

A figura 7 mostra um sistema de VSA para produção de oxigénio instalado na unidade Monsanto do Brasil pela Air Liquide. Este gerador produz um caudal de oxigénio de $1834 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ com uma pureza de 93 % [23].



Figura 7 VSA instalado na Monsanto no Brasil pela Air Liquide [23].

Empresas como a PRAXAIR e a Air Product representam uma concorrência de altíssimo nível. Outras empresas como a MAHLER e a ADSORPTECH têm vindo a apostar neste sistema de geradores, apesar de esta última dar maior prioridade à produção de geradores de oxigénio do tipo VPSA.

Para além dos concorrentes directos na tecnologia de VSA para produção do oxigénio, estas empresas contam também com os concorrentes usando uma outra tecnologia bastante conhecida, o PSA. Um dos maiores produtores de PSA a nível europeu é a OXYMAT S/A. Desde 1978 que é produtor de geradores PSA para produção de oxigénio, possui em média mais de 2000 mil geradores em todo o mundo, a OXYMAT obteve-se o seu maior salto no ano de 2003 onde teve uma taxa de crescimento a rondar os 300 % [12]. Esta mesma empresa encontra-se acreditada com certificados de qualidade como a ISO 14001, ISO 9001 e a ISO 13485 que permite ter como mercado de exploração serviços de saúde, aquacultura, indústrias entre outros [24].

Outra das empresas com bastante conhecimento de exploração neste tipo de mercado chama-se Novair, foi criada no ano de 1977 com o objectivo de fabricar e comercializar bombas de vácuo e compressores de ar. Com o passar dos anos passou a dedicar-se à produção de PSA, daí que em 1995 pôs no mercado o seu primeiro gerador de oxigénio por PSA. A NOVAIR através do seu sistema OXYPLUS apresenta no mercado um leque variado com diferentes modelos de geradores, com este sistema o grupo NOVAIR possui instalado os seus geradores

em mais de 60 países diferentes. Entre os maiores mercados que o grupo possui realça-se as redes hospitalares e laboratórios [25].

Para além destas empresas referidas anteriormente existem outras de referência mundial que apostam fortemente na exploração do mercado de produção de oxigénio no local através de geradores PSA, como por exemplo, a MAHLER, a AIR SEP, a ADSORPTECH, a IGS, a INMATEC, a SAM.GAS PROJECT.

Nas tabelas 2 e 3 estão apresentados alguns dos principais modelos de VSA de alguns concorrentes.

Tabela 2 Principais modelos de VSA da PCI.

Tecnologia	% O ₂ +/- 3 %	Caudal de produção (SCFM)	Consumo eléctrico a 5 psig (\$/SCFM)
VSA (EUA)	93	140	2,9
	93	170	----
	93	425	7,5
	93	1060	18
	93	3180	48
	90	10100	180

Tabela 3 Principais modelos de VSA de outras concorrências.

Concorrência	Tecnologia	% O ₂ +/- 3 %	Caudal de produção (m ³ · h ⁻¹)
Air Product (EUA)	VSA	93	0 - 20
		93	200 - 730
Air Liquid (FR)	VSA	93	150 - 3900
		93	151 - 3900
Grasys (RU)	VSA	93	5 - 3000

3 Estado da Arte na produção de oxigénio por VSA

A produção do oxigénio por adsorção com modulação da pressão iniciou-se quando, em 1960 Charles Skarstrom patenteou o princípio de funcionamento de PSA. O processo de operação consistia na remoção dos contaminantes dióxido de carbono e vapor de água usando zeólitos tais como sílica gel, 4A e 5A [14].

A tecnologia VSA começou a ser desenvolvida anos depois da criação da tecnologia PSA. Esta ideia de criação do VSA surgiu com a necessidade de reduzir os custos de operação, manutenção e consumo energético e sempre com o sentido do aumento de pureza obtida na tecnologia PSA.

Em 1975, começou-se a dar os primeiros passos na construção de um sistema gerador de oxigénio do tipo VSA. Neste ano Shivaji Sircar e John Zondlo pela primeira vez fizeram a descrição do princípio de funcionamento de uma unidade de geração de oxigénio do tipo VSA. O principal objectivo da criação deste sistema era a produção de azoto e oxigénio de alta pureza em simultâneo. O processo de operação era praticamente igual ao processo descrito por Skarstrom: uma corrente de ar atmosférico passa através de um leito de zeólito (Na-mordenite, NaMOR) onde se dá a remoção dos contaminantes. O processo diferencia-se na etapa de despressurização que neste caso era feito através da criação de um vácuo [26].

Anos depois, na década dos 90 (1991), foi quando Gerhard Reiss deu continuidade ao estudo iniciado no ano de 1989, patenteando um outro sistema VSA para produção de oxigénio. Nesta publicação, ele apresentou os avanços tecnológicos conseguidos na utilização da tecnologia VSA bem como reforçou a descrição do mecanismo de funcionamento feito pelo Sircar e Zondlo mas com uma única diferença, o tipo de adsorvente usado para separar o azoto do pretendido oxigénio, zeólito de cálcio, 5A [6].

Paralelamente aos desenvolvimentos tecnológicos conseguidos, os adsorventes foram sofrendo grandes alterações contribuindo assim desta forma para a redução no custo de produção de oxigénio. O Zeólito do tipo A (CAX) foi primeiro a ser usado como peneiro molecular. Iniciou-se a fabricação dos VSA com a sua utilização, foi usado inicialmente para produção de oxigénio num sistema PSA e posteriormente por Cahrlles G.Coe e o Steven M. Kuznicki num sistema VSA em 1984. O Estudo desenvolvido por Thomas R.Gaffney, Ravi Kumar, Jhon F.Kirner e William P. Schmidt e patenteada pela Air Products and Chemicals em 1992 revelou-se importante para a determinação da selectividade e da capacidade óptima do adsorvente, o que permitiu rentabilizar a produtividade do oxigénio e diminuir o consumo energético na etapa de regeneração da coluna através do vácuo. Considerando que o ar ambiente se

encontra a 23 °C e que alimentação é feita a uma pressão de 1,45 atm e que o vácuo é feito a 0,2 atm concluíram que, para o tipo de zeólitos cristalinos, a gama da capacidade para uma melhor adsorção do azoto está compreendida entre os 0,3 mmol/g e os 0,6 mmol/g e que a selectividade deve estar compreendida entre os 17 e 19 [27].

Com a necessidade de encontrar o equilíbrio ideal entre a capacidade e a selectividade do adsorvente foram ainda desenvolvidos outros tipos de zeólitos e foram classificados como zeólitos X, Y e o já existente A. Foram desenvolvidos adsorventes como o LiX que ficou comercialmente disponível a partir de 1997 e mais recentemente em 2002 a Air Product patenteou um zeólito do tipo AgLiLSX [12].

4 Descrição Técnica

4.1 Caracterização de adsorvente

Neste capítulo há dados e resultados que foram ocultados por motivo de confidencialidade.

Nas duas unidades de geração de oxigénio, descritas nas secções 4.2 e 4.3, o adsorvente usado foi um zeólito do tipo LiX . Trata-se de um zeólito sintético usado em processos de produção de oxigénio não criogénico, PSA, VPSA ou VSA [28]. A escolha recaiu sobre este, dadas as elevadas selectividade e capacidade a adsorção do azoto que apresenta [29].

As curvas de equilíbrio de adsorção para o azoto, oxigénio e árgon estão presentes na figura 8 e foram-nas obtidas com base na aproximação dos pontos experimentais obtidos através da isotérmica de Toth e que é dada pela equação 1.

$$q = q_{max} \times \frac{b \times P}{(1 + (b \times P)^t)^{\frac{1}{t}}} \quad Eq. (1)$$

Em que q representa a quantidade adsorvida em $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, q_{max} a quantidade máxima adsorvida ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), b é a constante de afinidade (bar^{-1}), P é a pressão do gás (bar) e t é o parâmetro de heterogeneidade adimensional [30].

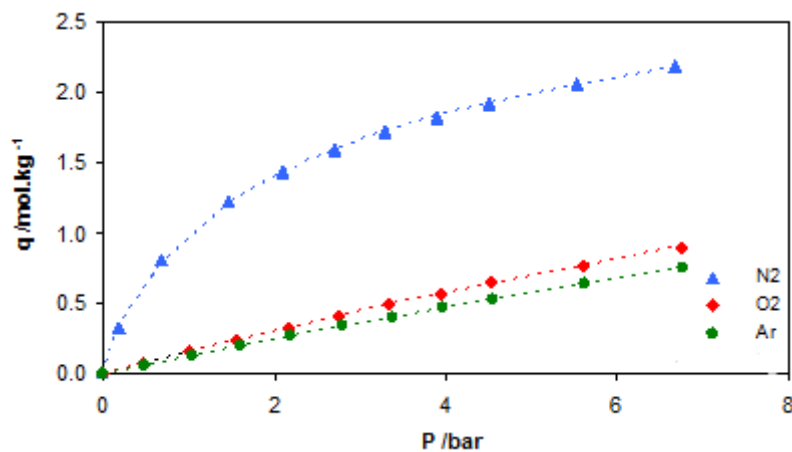


Figura 8 Isotérmicas de adsorção do N2, O2 e Ar a 20 °C [30].

A partir destas isotérmicas de adsorção (essencialmente do azoto e do oxigénio) determinou-se os parâmetros necessários para o cálculo do tempo estequiométrico. Os resultados obtidos estão na tabela 4.

Tabela 4 Parâmetros da isotérmica estudada [30].

Componentes	q_{\max} (mol·kg ⁻¹)	b (bar ⁻¹)	T
N ₂	3,531	$6,60 \times 10^{-1}$	0,654
O ₂	4,794	$3,40 \times 10^{-2}$	1,00

Este estudo da isotérmica foi realizado anteriormente por um outro investigador da Sysadvance usando um adsorvente do mesmo tipo. Estes dados foram fornecidos pela sysadvance.

Para melhor caracterização do adsorvente usado, fez-se um estudo baseado na tecnologia de picnometria de mercúrio para a determinação dos parâmetros característicos do adsorvente. A picnometria de mercúrio é uma das técnicas de determinação da porosidade das partículas. É feita com introdução do mercúrio nos poros das partículas. Uma certa quantidade de amostra de massa conhecida é introduzida numa célula com mercúrio, é aplicada uma certa pressão obrigando o mercúrio a entrar nos poros [31]. Com base no volume deslocado podemos ficar a conhecer massa volúmica do sólido, a porosidade da mesma, o diâmetro médio dos poros e a área superficial média. Com base nessa experiência realizada obteve-se os resultados apresentados na tabela 5.

Tabela 5 Parâmetros característicos do adsorvente LiX.

$\rho_{\text{partícula}}$ (g·cm ⁻³)	1,03
Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	12,25
$d_{\text{médio dos poros}}$ (µm)	0,0036
$\varepsilon_{\text{partícula}}$	0,36

O diâmetro médio dos poros foi determinado através da curva de distribuição de tamanho dos poros que se encontra no anexo 3.

4.2 Unidade VSA experimental

O diagrama processual apresentado na figura 9 representa um VSA experimental. Como já foi referido ao longo do texto, este gerador de oxigénio estudado e desenvolvido distingue-se dos tradicionais geradores do tipo VSA por ser um sistema constituído por apenas uma coluna de leito de adsorvente, opera de forma idêntica ao sistema com duas colunas, excepto na forma como é purgada a coluna. A purga é feita ao mesmo tempo que a coluna é regenerada recebendo oxigénio a partir do tanque de produto.

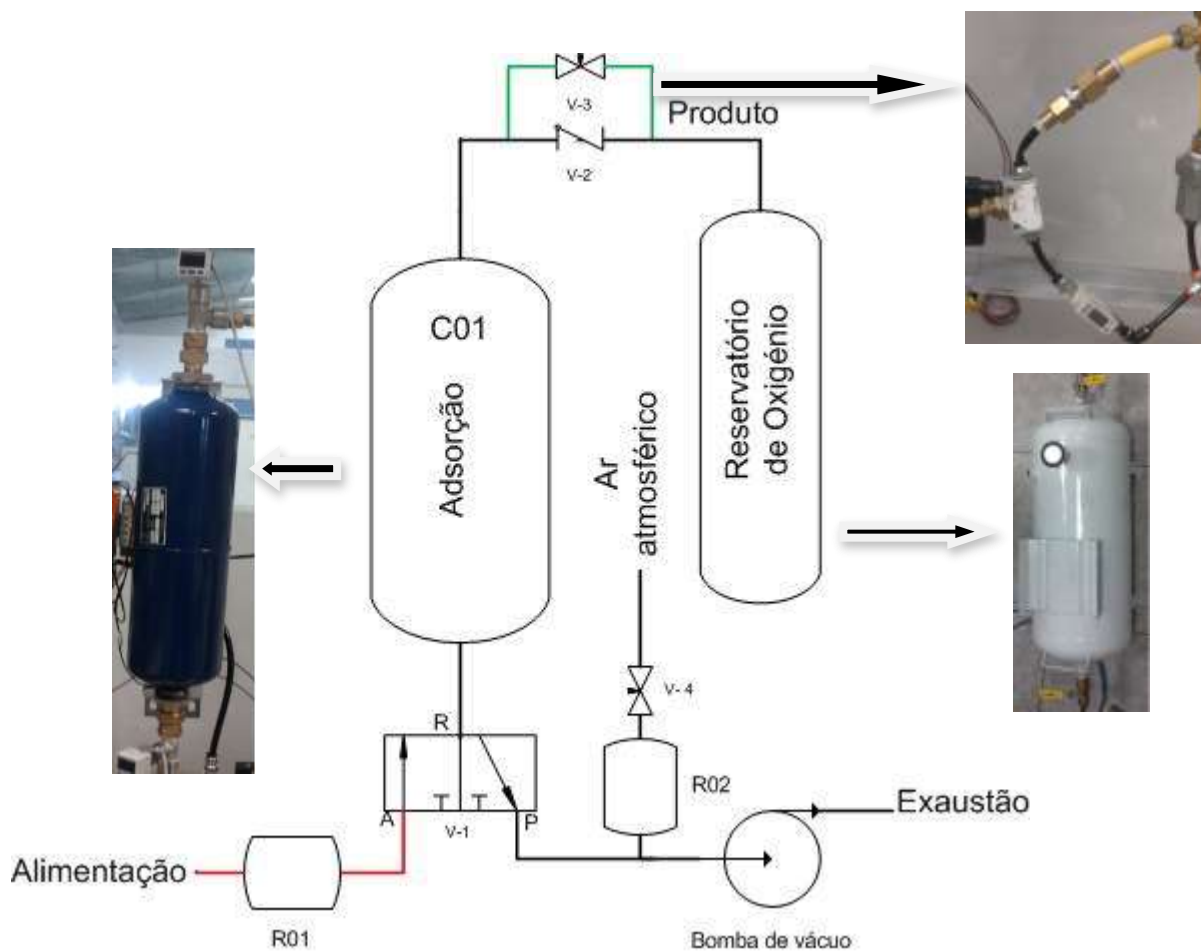


Figura 9 Diagrama processual do VSA de experimental.

Como objectivo principal tinha-se, aproximar ao máximo esta instalação a uma unidade protótipo que se pretendia construir. Foram realizadas várias experiências usando esta pequena instalação, ao longo das quais foi estudada a evolução da pureza do oxigénio com a variação de diversos parâmetros. Estas experiências preliminares serviram de base para a construção de uma unidade VSA de oxigénio pré-série.

Todo o oxigénio produzido usando o VSA foi a baixa pressão. Pretendia-se trabalhar numa gama de pressão compreendida entre os 1600 mbar e os 200 mbar. Os 1600 mbar na etapa de pressurização e os 200 mbar na etapa do vácuo.

4.2.1 Descrição do processo e o ciclo produtivo

A matéria-prima usada para produção do oxigénio nesta instalação é o ar atmosférico. O ciclo de produção de oxigénio através deste sistema de gerador do tipo VSA é idêntico ao dos sistemas de PSA descrito na secção 2.2.1. É constituído por três etapas, pressurização, produção ou alimentação, despressurização/purga. A coluna de adsorção C01 é alimentada com ar da linha do ar comprimido que passa por um pequeno reservatório R01. O uso do reservatório serviu para aproximar esta alimentação, à dinâmica da alimentação feita através de um *blower*, já que a acumulação no reservatório cria um atraso na pressurização da coluna de adsorvente, resultando numa pressurização mais lenta. A etapa de pressurização e de alimentação da coluna tem tempos de 24 s e 20 s respectivamente, a linha de alimentação encontra-se assinalada a vermelho no diagrama pneumático (figura 9).

O oxigénio produzido sai no topo da coluna C01 e após vencer a pressão do reservatório de oxigénio, passa pela válvula anti-retorno V-2 e segue para o reservatório de armazenamento.

A regeneração do leito é feita com auxílio de uma bomba de vácuo de palhetas. Ao mesmo tempo que se dá a regeneração do leito faz-se a purga do mesmo. A purga é feita com uma parte do oxigénio produzido através de um by-pass, assinalado na instalação com cor verde, ou seja, parte do oxigénio produzido é retroalimentado passando pela válvula V-3. Esta etapa ocorre simplesmente por diferença de pressão entre a coluna e o tanque de armazenamento uma vez que a coluna encontra-se sob vácuo.

As etapas de pressurização e alimentação alternam com despressurização/purga por accionamento da válvula V1. São feitas através da electroválvula V-1, 3/2 vias. A temporização das etapas é normalmente controlada usando um PLC [32], neste caso foi usado um simples temporizador para esse controlo. O temporizador permitiu controlar o accionamento da válvula V-1 controlando assim o tempo de cada etapa, quando esta se encontra desactivada permite a realização das etapas de pressurização e de alimentação actuando no sentido de A para R, quando esta for energizada automaticamente fixa-se a entrada A e abre-se P e permitindo assim fazer o vácuo à coluna. O vácuo é controlado através duma entrada de ar atmosférico, sendo esta controlada pela válvula V-4 como mostra a figura 9.

O tempo da etapa de despressurização e purga corresponde a 54 s.

4.2.2 Dimensionamento da unidade.

Tendo em conta a razão h/D (h o comprimento da coluna, e D o diâmetro da coluna) das colunas existentes, foi necessário para projectar a instalação assumir alguns dos dados considerados essenciais ao projecto, assumindo uma velocidade intersticial do ar de $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

velocidade óptima para uma boa transferência de massa sem aumentar os desgastes das mesmas [33], todo o dimensionamento foi feito em função deste valor.

Para do além da velocidade intersticial atribuiu-se como valor de referência 0,4 para porosidade do leito [21](porosidade interparticular).

Com base nos dados da coluna, (altura de 39 centímetros e diâmetro de 10,5 centímetros) começou-se por determinar área da secção recta e o volume da coluna.

$$A_s = \pi \times \frac{D^2}{4} = 8,66 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \quad \text{Eq. (2)}$$

$$V_c = A_s \times h_c = 3,38 \text{ L} \quad \text{Eq. (3)}$$

Conhecendo a área da secção recta e com a velocidade intersticial do ar pode-se determinar o caudal do gás na entrada da coluna.

$$Q = A_s \times V_{inst} \times \varepsilon_{leito} = 41 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{Eq. (4)}$$

Posteriormente determinou-se a massa de adsorvente necessária para o enchimento da coluna. A partir da ficha técnica do zeólito sabe-se que a densidade bulk é de $600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e com base na equação 5 passou-se a conhecer a massa de adsorvente.

$$\rho_{bulk} = \frac{m_{ads}}{V_c} \leftrightarrow m_{ads} = \rho_{bulk} \times V_c = 2 \text{ kg} \quad \text{Eq. (5)}$$

Para determinação do caudal de purga necessário usou-se a famosa regra empírica descrita por Phillipe Wankat [21].

$$Q_{purga} = 1,5 \times V_c \text{ livre} = 1,5 \times \varepsilon_{leito} \times V_c = 2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{Eq. (6)}$$

Com base nesses dados de dimensionamento estimou-se também a perda de carga que ir-se-ia ter na coluna de adsorção. Esta foi calculada através da equação de Ergun, equação 7.

$$\Delta P = \left(150 \times \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \times \mu \times \frac{U}{d^2} + 1,75 \times \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \times \rho \times \frac{U^2}{d} \right) \times h_c \quad \text{Eq. (7)}$$

$$= 12 \text{ mbar}$$

O ΔP significa a perda de carga, o h_c o comprimento da coluna, o U a velocidade superficial do ar, o d é o diâmetro das partículas do adsorvente, o ρ é a massa volúmica do ar e o ε é a porosidade do leito.

4.2.3 Resultados

Nesta secção serão apresentados todos os resultados obtidos durante os testes feitos no sistema VSA experimental.

Com a massa do adsorvente usada conhecida e com o volume da coluna calculou-se a densidade volúmica do leito usando a equação 8. E como se pode ver este valor é maior que o fornecido pelos produtores o que mostra que o empacotamento foi eficiente.

$$\rho_{leito} = \frac{m_{ads}}{V_c} = 0,672 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{Eq. (8)}$$

Com base na porosidade do sólido determinou-se a porosidade do leito através da equação 9. O seu valor é de 0,35.

$$\rho_{leito} = (1 - \varepsilon_{leito}) \times \rho_{particula} \quad \text{Eq. (9)}$$

Mais uma vez o valor real da porosidade é idêntico ao valor inicialmente arbitrado nos cálculos de dimensionamento, o que mostra que a primeira estimativa é boa.

Vários testes foram feitos no decorrer desse período. Foram testados diversos parâmetros que tendencialmente afectam a pureza do oxigénio obtido por processo de adsorção cíclica. Na tabela 6 estão apresentados os parâmetros estudados e os melhores resultados obtidos para estas variáveis indispensáveis.

Tabela 6 Melhores resultados obtidos no VSA de bancada.

Nº de testes	$Q_{\text{Alimentação}}$ (L·min ⁻¹)	$t_{\text{vácuo}}$ (s)	$t_{\text{Pressurização}}$ (s)	Q_{purga} (L·min ⁻¹)	$Q_{\text{Produção}}$ (L·min ⁻¹)	Pureza O ₂ (%)
1	37	48	60	0,6	2,50	90,0
2	37	44	54	1	2,42	93,6
3	37	54	52	1	2,18	94,6

Os resultados das purezas obtidas nos 3 testes foram na gama normalmente obtida nos geradores do tipo VSA, 90 a 93 %.

Apesar das condições do teste número 3 revelarem numa maior pureza, como pode-se ver na tabela 6, nem sempre esta representa a melhor opção, visto que, existem outros factores que condicionam a produção do oxigénio comercial, como o factor de ar. A existência de um factor de ar elevado traduz-se num maior custo de produção do oxigénio o que significa um aumento no custo de operação do gerador.

Os resultados obtidos para os outros ensaios realizados estão apresentados na tabela 16 em anexo 1. Estes resultados são considerados como de pouca relevância por estarem bastante distantes dos pretendidos.

Para cada um dos ensaios realizados foram determinados os respectivos parâmetros de performance da coluna. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7 Parâmetros de eficiência da coluna para cada ensaio realizado.

Nº de testes	Factor de ar	Produtividade (L·kg ⁻¹ ·min ⁻¹)	Recuperação (%)
1	14,80	1,10	28,95
2	15,30	1,07	29,15
3	16,97	0,96	26,54

O valor do factor de ar é calculado através da equação 10, a produtividade é dada pela equação 11 e o cálculo da recuperação é feita com base na equação 12.

$$factor\ de\ ar = \frac{Q_{entrada}}{Q_{prod}} \quad Eq.(10)$$

$$Produtividade = \frac{Q_{prod}}{m_{ads}} \quad Eq. (11)$$

$$Recuperaa\c{c}\tilde{a}o = \frac{y_{O_{2out}} \times Q_{prod}}{y_{O_{2entrada}} \times Q_{entrada}} \quad Eq. (12)$$

Os parâmetros performance da coluna obtidos são considerados uma mais-valia. O factor de ar medido para os três ensaios teste é menor que um sistema de PSA que produz mais ou menos as mesmas quantidades e com a mesma pureza.

O sistema possui uma produtividade alta, o que mostra que não é preciso ter grandes quantidades de adsorvente para produzir oxigénio de boa qualidade.

Em relação à recuperação do oxigénio na corrente do ar atmosférico, não é muito elevada, o que é perfeitamente justificado pela fraca concentração na corrente de entrada.

Procedeu-se a aquisição da pressão durante os ciclos de produção de oxigénio. Desta forma obteve-se a história da pressão na base e topo da coluna bem como no reservatório de produto (figura 10). Para aquisição dos sinais emitidos pelos transmissores de pressão, desenvolveu-se um programa usando a linguagem labview. Para além deste programa foram usadas duas placas labjack, para transformar o sinal analógico em sinal digital.

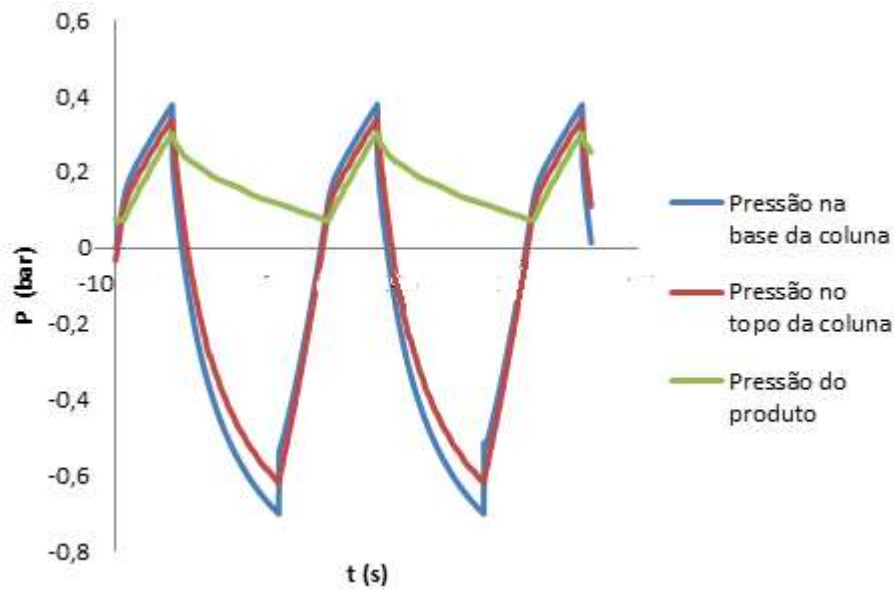


Figura 10 História da pressão na coluna de adsorção.

Como se pode ver na figura 10 existe uma queda de pressão considerável na coluna, mais ou menos de 32 mbar na etapa de pressurização e 82 mbar durante o vácuo. O valor da perda é ligeiramente superior ao previsto no dimensionamento da coluna o que era expectável uma vez que a porosidade do leito real é menor que o valor estimado. Essa perda de carga é a diferença entre a pressão lida no topo e a base da coluna, as leituras foram feitas usando transmissores de pressão no topo e na base da coluna. Nota-se ainda que essa queda de pressão é maior quando se está a fazer o vácuo a coluna do que quando ela está a ser pressurizada.

Tomando como melhor opção os dados do ensaio teste número 2 determinou-se o tempo estequiométrico, tempo ideal de produção [16].

$$t_{st} = \frac{h_{leito} \times \varepsilon_{leito}}{U_0} \times \left(1 + \frac{\rho_{leito} \times q_f}{\varepsilon_{leito} \times C_f} \right) = 80s \quad \text{Eq. (13)}$$

O U_0 representa a velocidade superficial do ar, ε_{leito} é a porosidade do leito, h_{leito} a altura do leito, ρ_{leito} a massa volúmica do leito, q_f representa a quantidade adsorvida durante a pressurização à pressão de 1 bar, C_f a concentração final também a essa pressão e o t_{st} representa o tempo estequiométrico.

O tempo estequiométrico de 80 segundos corresponde ao tempo de rotura da frente com a dispersão axial nula, ou seja a uma dinâmica de adsorção em leito fixo ideal. Ora como se sabe é praticamente impossível isso acontecer e é normalmente usada uma aproximação de 30% de contaminação para ter em conta esse feito [33]. Logo uma aproximação ao tempo estequiométrico seria de 56 segundos.

$$t_{streal} = t_{st} - 0.3 \times t_{st} = 56 \text{ s} \quad \text{Eq. (14)}$$

Este valor obtido veio reforçar a ideia de que o tempo de pressurização usado (44 segundos) é adequado, pois o tempo de rotura é sempre inferior a do estequiométrico.

Determinou-se a velocidade com que a frente de concentração dos contaminantes avança na coluna, essencialmente o azoto. Esta velocidade representa a velocidade de choque da mesma pois durante a etapa de pressurização estamos perante uma onda compressiva.

$$w_{sh} = \frac{L}{t_{st}} = 0,29 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Eq. (15)}$$

O w_{sh} representa a velocidade da onda de choque na coluna. A velocidade obtida mostra que a frente do contaminante progride ao longo da coluna de forma rápida, o que não é pretendido.

4.3 Unidade VSA demonstração

A figura 11 representa o diagrama pneumático do VSA protótipo desenvolvido.

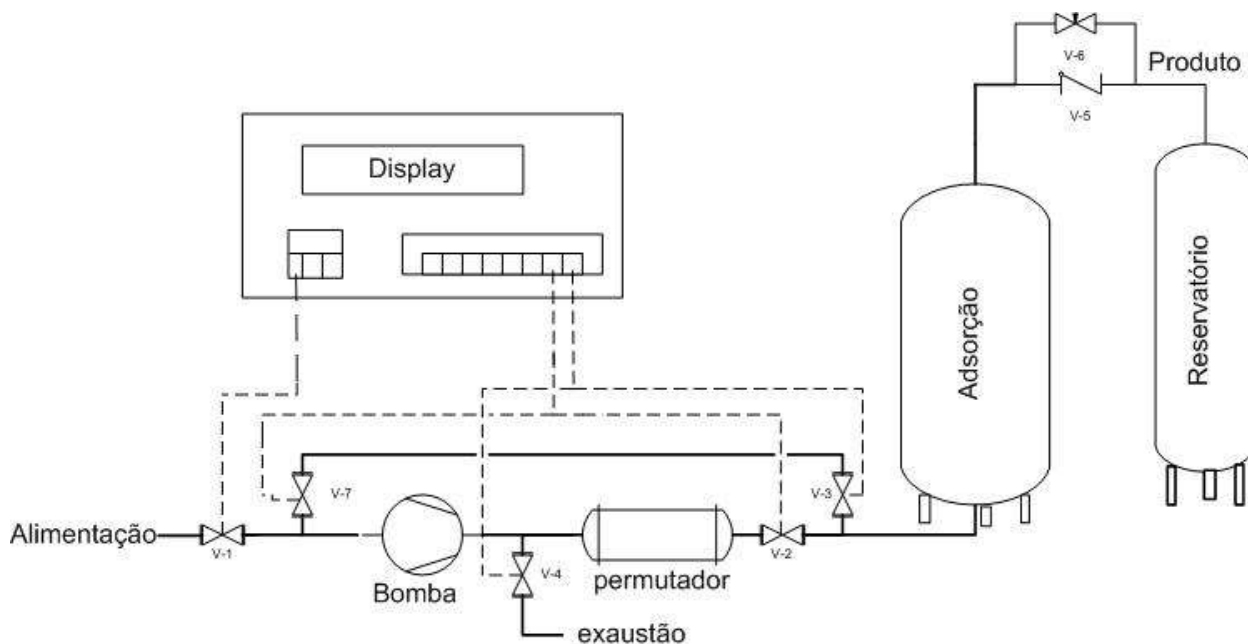


Figura 11 Diagrama pneumático do VSA protótipo.

O modo de funcionamento deste sistema é idêntico ao do VSA de bancada já descrito. O ciclo de produção é constituído por quatro etapas: pressurização, alimentação e despressurização e purga. Diferença do VSA de bancada pelo facto de a etapa de despressurização não ocorrer ao mesmo tempo que a purga.

Na etapa de pressurização, ar é aspirado pela bomba passando pela válvula V-1 e antes de este chegar à coluna passa pelo permutador de calor onde é arrefecido de uma temperatura de 65 °C até 28 °C e em seguida passa pela válvula V-2 e depois alimentado a coluna de adsorção. Esta etapa é feita com as válvulas V-3, V-4 e V-7 fechadas. A pressurização da coluna é feita durante um tempo de aproximadamente 19 s. Depois desse tempo a pressão na coluna vence a pressão no reservatório de produto, começando assim a produção do oxigénio.

A etapa de despressurização inicia-se com a bomba a trabalhar na frequência mínima. Nessa etapa o ar faz o caminho inverso ao da pressurização através de uma linha de tubagem montada em paralelo com a linha de pressurização da coluna. Fecham-se as válvulas V-1 e V-2 e a abrem-se as válvulas V-3, V-4 e V-7 e toda a pressão existente na coluna é libertada para a atmosfera, tal como é feita normalmente na etapa de despressurização dos sistemas PSA.

Com a coluna à pressão atmosférica inicia-se a etapa de purga. É realizada ao mesmo tempo que a regeneração do adsorvente por vácuo. O vácuo é feito pela mesma tubagem onde é feita a despressurização. A bomba trabalha sempre no mesmo sentido, ou seja não é

necessário inverter o sentido de rotação do motor. Consegue-se este feito pelo facto de a tubagem usada no vácuo estar ligada à entrada da bomba.

A purga é feita por retroalimentação do O_2 do tanque de produto à coluna. O caudal de purga é controlado usando a válvula de agulha V-6 instalada na linha de by-pass.



Figura 12 Unidade de geração de oxigénio construída.

A bomba usada é capaz de debitar um caudal máximo de $360 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.



Figura 13 Bomba de vácuo.

Para a monitorização e controlo do sistema usou-se um controlador diferente do habitual. Já foi referido anteriormente que o controlo e monitorização das válvulas e da bomba é na sua parte feita com PLC's. Neste sistema usou-se o micro PLC incorporado no variador de frequência da Omron, devido ao reduzido número de válvulas a calcular, figura 14. Essa decisão foi tomada com base nas condições de operação pretendidas.

Segundo as conclusões tiradas dos testes de bancadas chegou-se a conclusão que tanto a etapa de pressão como a etapa de regeneração deveriam ser feitas de forma lenta, com tempos de duração superiores aos tempos habitualmente usados para os PSA.



Os parâmetros do variador permitem controlar tanto a activação das válvulas como a aceleração da bomba.

Para controlo do sistema desenvolveu-se um programa de controlo que permite controlar o funcionamento do ciclo de produção de oxigénio. O programa foi desenvolvido usando a linguagem de programação CX-Drive. A subrotina desenvolvida encontra-se em anexo 4.

Figura 14 Variador de frequência com PLC incorporado.

4.3.1 Dimensionamento da unidade

O sistema de VSA protótipo desenvolvido foi todo dimensionado com base nos resultados obtidos no VSA experimental. Tentou-se reproduzir ao máximo tudo o que foi estudado no VSA de bancada. As pressões de trabalho pretendidas foram fixadas em 1600 mbar para etapa de pressão e 200 mbar para etapa de regeneração. O resultado do aumento de escala feito para uma coluna 80 cm de altura, com 60 cm de diâmetro e de leito disponível obteve-se os resultados apresentados na tabela 8.

Decidiu-se usar uma coluna com as características das colunas usadas pela Sysadvance para produção de geradores do tipo PSA, com 60 centímetros de diâmetro e decidiu-se usar uma altura de leito de igual proporção. Através desses dados determinou-se o volume e a área da secção recta da coluna com base nas equações 2 e 3 usadas também no dimensionamento do VSA de bancada.

Tabela 8 Aumento de escala da unidade VSA demonstração.

Variáveis	valor
$m_{\text{adsorvente}}$ (kg)	113
Q_{prod} (L·min ⁻¹)	124
Q_{purga} (L·min ⁻¹)	51
Volume do reservatório de produto (L)	409

O caudal do ar foi estimado com base no factor de ar do teste ensaio que se tomou como referência, teste número 2 e é dado pela seguinte equação

$$Q_{ar_{entrada}} = \text{factor de ar} \times Q_{O2_{produzido}} = 1680 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{Eq. (16)}$$

Com base na equação 7 e com base nos dados do aumento de escala feito determinou-se também a perda de carga para a coluna do gerador protótipo. O resultado obtido é de 32 mbar.

Foi feito um cálculo estimativo para o tempo de produção com base no tempo estequiométrico para a coluna usada nos testes de bancada. Essa previsão foi feita repetida para a coluna usada na unidade protótipo. Esse tempo é de 64 segundos e foi calculado usando a equação 13.

Foi usada uma ferramenta de desenho para o projecto da construção da coluna que foi apresentada à empresa de caldeira que ficou responsável pela construção da coluna, Figura 15.



Figura 15 Coluna de adsorção em maquete e coluna real usada.

Optou-se por usar uma coluna com fundo copado na base e no topo de modo a colocar esféricas cerâmicas para que a dispersão do ar seja mais eficiente na entrada da coluna e para dispersar também o oxigénio usado para purgar a mesma.

Para o enchimento da coluna usou-se o mesmo adsorvente usado nos testes preliminares. Para além deste adsorvente usou-se também uma pré-coluna de adsorção com alumina com um total de massa de 11 kg.

Foi usada a alumina pois esta possui uma boa capacidade de retenção da água diminuindo assim a contaminação do adsorvente com o vapor de água presente no ar atmosférico.

4.3.2 Dimensionamento do permutador

Dado a elevada temperatura a que o ar sai da bomba, decidiu-se usar um permutador de calor de carcaça e tubos para o seu arrefecimento. Com base nos dados conhecidos, a temperatura de saída do ar da bomba 60 °C, o caudal de ar que sai da bomba, 150 m³/h,



estimando uma temperatura do ar arrefecido, 26 °C conhecendo as temperaturas da água quente, 25 °C e fria, 35 °C e juntamente com os dados obtidos através do fornecedor dimensionou-se o permutador através das equações do modelo matemático, equações 17, 18 e 19 [34].

Figura 16 Permutador de carcaça e tubos usado.

$$Q = U \times A \times \Delta T_{ln} = 1,8 \text{ kW} \quad \text{Eq. (17)}$$

$$\Delta T_{ln} = \frac{(T_{ar quente} - T_{agua quente}) \times (T_{ar fria} - T_{agua fria})}{\ln \frac{(T_{ar quente} - T_{agua fria})}{(T_{ar fria} - T_{agua quente})}} \quad \text{Eq. (18)}$$

$$Q = m \times C_{p,agua} \times (T_{agua quente} - T_{agua 0fria}) \quad \text{Eq. (19)}$$

$$m = 2,5 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

O arrefecimento foi feito com água num circuito fechado. Esta é bombeada a partir do reservatório, passa pelo permutador e regressa de novo ao reservatório. Usou-se uma pequena torre de arrefecimento improvisado. A água quente sai do permutador e segue para um chuveiro. Um ventilador alimenta ar ambiente de forma provocar o seu arrefecimento.



Figura 17 Sistema de arrefecimento da água.

4.4 Resultados

Partindo dos parâmetros próximos dos estudados no VSA de bancada foi necessário fazer uma optimização das mesmas pois o controlo do sistema apresenta ligeiras diferenças em relação ao VSA de bancada. Os vários parâmetros testados e estudados encontram-se no anexo 2 nas tabelas 17 e 18.

Dos vários teste realizados foram vários os resultados obtidos e que foram qualificados como interessantes. Na tabela 9 estão apresentados alguns desses resultados.

Tabela 9 Resultados obtidos durante a fase de testes (selecção dos melhores resultados)

Nº de testes	t _{vácuo} (s)	t _{Pressurização} (s)	Q _{purga} (L·min ⁻¹)	Q _{Produção} (L·min ⁻¹)	Pureza O ₂ (%)
1	50	40	55	100	87,2
2	50	40	55	90	88,2
3	55	38	55	100	88,8
4	70	45	59	100	91,3
5	70	45	59	110	90,0

Nestas condições de operação calculou-se que os parâmetros performance da coluna. Os resultados obtidos apresentados na tabela 10.

Tabela 10 Performance da coluna de adsorção da unidade protótipo.

Nº de testes	Factor de ar	Produtividade (L·kg ⁻¹ ·min ⁻¹)	Recuperação (%)
5	12,39	0,95	34,59

Na tabela 10 estão apresentados os parâmetros performance da coluna de adsorção da unidade protótipo para um caudal de produção de 110 L·min⁻¹. Estes cálculos foram feitos com base nas equações 10, 11 e 12 apresentadas na secção dos resultados obtidos no VSA de bancada.

Em comparação com o factor de ar obtido no VSA de bancada, este é menor para o VSA protótipo apesar da baixa temperatura ambiente verificada no local onde a unidade foi testada. Um factor de ar menor, significa menor custo de produção de oxigénio o que representa uma vantagem importante.

A produtividade da coluna de adsorção para o protótipo é inferior à obtida na coluna do VSA de bancada. Este facto pode ser consequência das condições diferentes em que o ar alimentado se encontrava. Um destes factores é a humidade relativa do ar, o ar usado nos testes do VSA de bancada passava antes por um secador frigorífico onde o ponto de orvalho é reduzido para $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e desta forma contamina-se menos o adsorvente. No caso do VSA protótipo o ar é aspirado pela bomba directamente do ar ambiente que apresentava entre 75% e 85% de humidade relativa.

Outro dos factores capaz de justificar esta menor produtividade é a temperatura do ar no local onde se realizaram as experiências. Enquanto no laboratório a temperatura era perfeitamente controlada, à volta de $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, a temperatura do ar no local onde se fizeram as experiências na instalação protótipo nunca era superior 15°C .

Para este caudal mediu-se o ponto de orvalho do oxigénio produzido e obteve-se $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, que é muito bom visto que não se usou nenhum equipamento para fazer a secagem do ar.

Tal como foi feito a aquisição da variação de pressão durante os ciclos de produção do oxigénio na unidade experimental também se repetiu o mesmo para a unidade de demonstração construída. O programa usado para aquisição da pressão na unidade experimental foi adaptado e usado também para aquisição da variação de pressão na unidade VSA demonstrativo.

Para o VSA de demonstração fez-se somente a aquisição da variação de pressão no topo da coluna e a variação de pressão no reservatório de produto, já a pressão na base da coluna não se procedeu com aquisição devido a questão técnica.

Também foi feita a aquisição da variação da potência consumida pelo blower para cada uma das etapas, pressão e vácuo. Esta variação está representada no gráfico da figura 18. Juntamente com a aquisição da história da variação de pressão durante os ciclos.

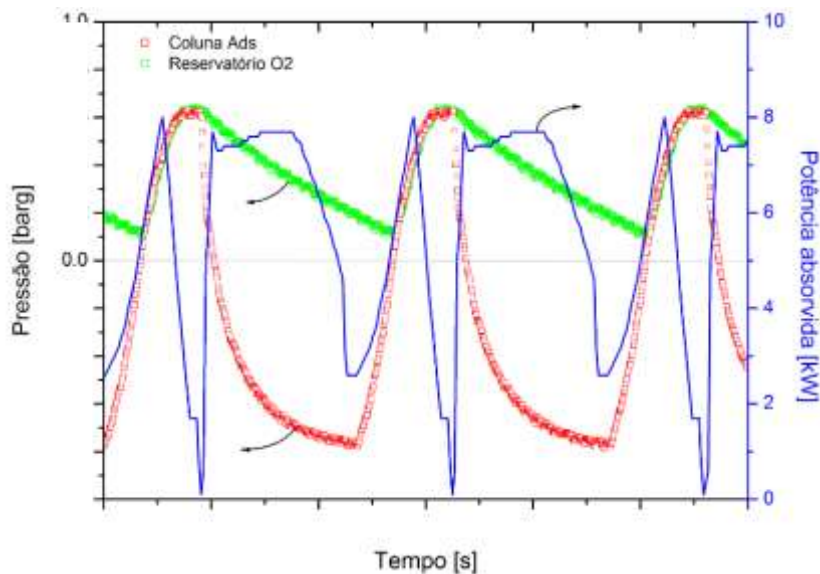


Figura 18 História da variação da pressão e história da variação da potência consumida para cada etapa.

Na figura 18, a curva a vermelho representa a evolução da pressão no topo da coluna, a verde está representada a variação da pressão no reservatório do produto e a linha azul representa o consumo da potência para cada uma das etapas.

Como se pode ver no gráfico da potência consumida, figura 18 no início da etapa de pressurização a aceleração da bomba é feita de forma lenta uma vez que pelo gráfico vê-se que o aumento da potência é suavizado. Na etapa do vácuo verifica-se logo um aumento brusco na variação da potência consumida.

Integrando a curva de potência para um ciclo completo (teste 5) obteve-se o consumo para o mesmo, 5,66 kW e integrando a variação da potência para as etapas separadas obteve-se 6,50 kW para a etapa do vácuo e 5,07 kW para a etapa de pressurização.

Fizeram-se vários estudos de optimização do sistema de geração de oxigénio. A figura 19 representa precisamente um desses estudos. Todos os parâmetros considerados essenciais para optimização foram mantidos constantes excepto o caudal de produção.

Representou-se essa curva do caudal de produto em função da pureza obtida.

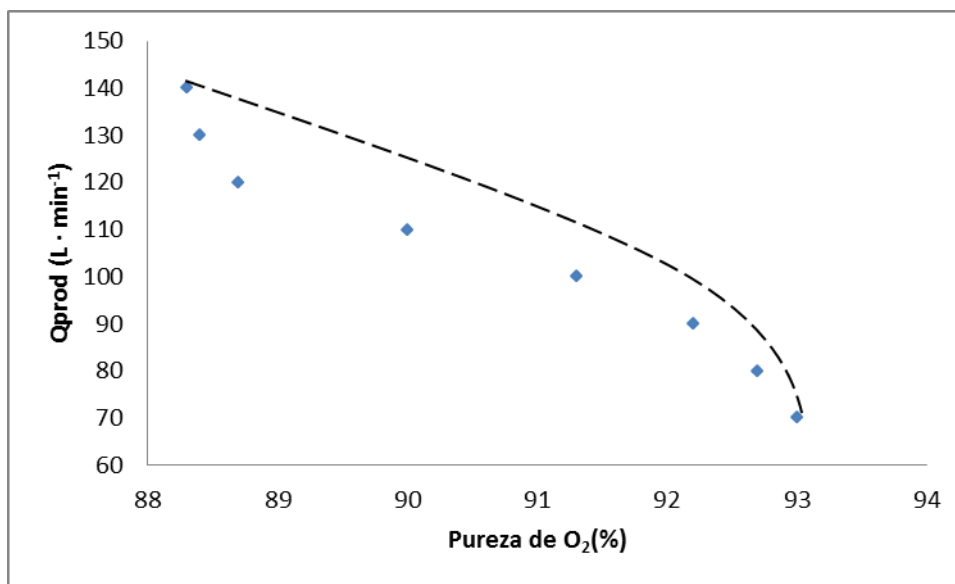


Figura 19 Variação do caudal de produto em função da pureza.

Como se pode ver na figura 19 quanto maior for o caudal de produção menor é a pureza do oxigênio obtida. Conclui-se ainda a partir do gráfico que existe uma gama clara de caudais de produção, compreendida entre os 70 l · min⁻¹ e 110 l · min⁻¹ na qual sistema pode operar sem nunca sair da gama de purezas normalmente obtida nos geradores VSA, 90 a 93 % de pureza [12].

Com base ainda na figura 19, pode-se ver que o gerador de oxigênio poderá ainda ser melhor otimizado. Esta conclusão é tirada a partir do comportamento da curva, visto que pela performance que esta apresenta, a curva que se deveria obter seria a assinalada em tracejado na figura 19 (curva meramente ilustrativa) e não a curva assinalado em forma de pontos.

Para além deste estudo de otimização fez-se outras tentativas, variando o caudal de purga e o tempo de vácuo. Para estes testes tomou-se como referência os resultados obtidos no ensaio teste número 5, visto que é o que melhor ajusta os resultados obtidos no dimensionamento da unidade pré-serie.

Iniciou-se essa segunda fase do estudo de otimização fixando todos parâmetros indispensáveis para a otimização e fazendo variar o caudal de purga usado para o sistema. Representou-se graficamente os resultados obtidos na figura 20. As purezas obtidas para os diferentes caudais estão assinaladas no gráfico a vermelho.

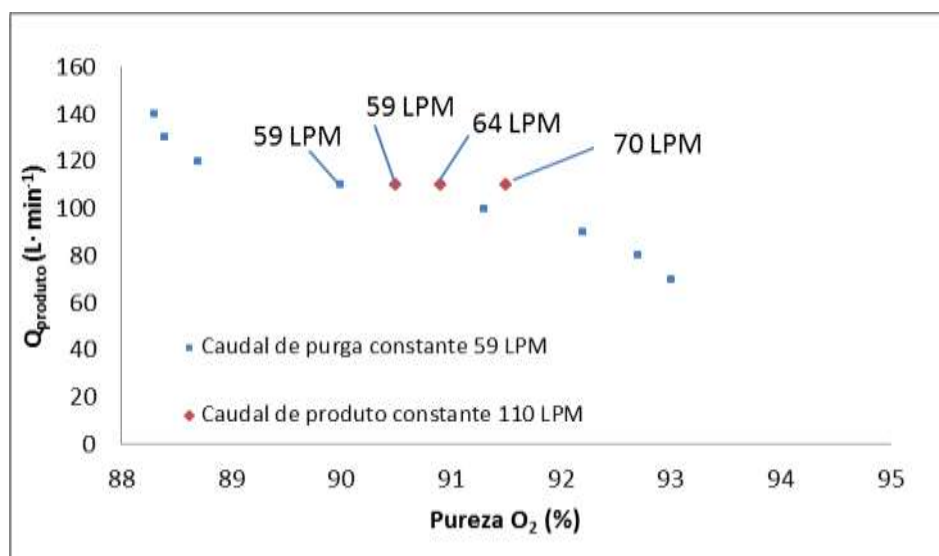


Figura 20 Resultados de optimização variando o caudal de purga.

E que a inflexão observada entre 88 e 89 indica que os resultados não correspondem a um desempenho óptimo já que se consegue um grande aumento de caudal de oxigénio ($115 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ para $140 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) com uma diminuição reduzida da pureza do oxigénio (89 % - 88,5 %).

Aumentando o caudal de purga, diminui-se a pressão no reservatório de produto. Reproduziu-se o teste feito para o caudal de purga de $59 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ e foram testados mais 2 caudais de purgas diferentes, 64 e o $70 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ e concluiu-se que para um caudal de $70 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ que estamos mais próximo das condições óptimas de operação.

Um outro estudo de optimização realizado foi com base na variação dos tempos das etapas que compõe o ciclo.

Foram testados vários tempos diferentes para cada uma das etapas e passou-se a usar um caudal de purga de $70 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Os restantes parâmetros mantiveram-se inalterados. Os tempos usados foram predefinidos com base nos tempos das etapas do ciclo para o VSA de bancada. Para tempos superiores ou inferiores a 45 segundos na etapa de pressurização a pureza do oxigénio produzido caía bruscamente, para valores abaixo dos 88 %. No caso dos tempos de vácuo o melhor resultado obtido para um caudal de produção de $110 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ foi 91, 5% de oxigénio, foi obtido com os 70 s para a etapa de vácuo. Para tempos superiores a percentagem do oxigénio obtida na produção mantinha-se praticamente inalterada. Quando este era reduzido, a pureza piorava mas não se verificava uma redução significativa na percentagem do oxigénio até um tempo de vácuo de 60 s.

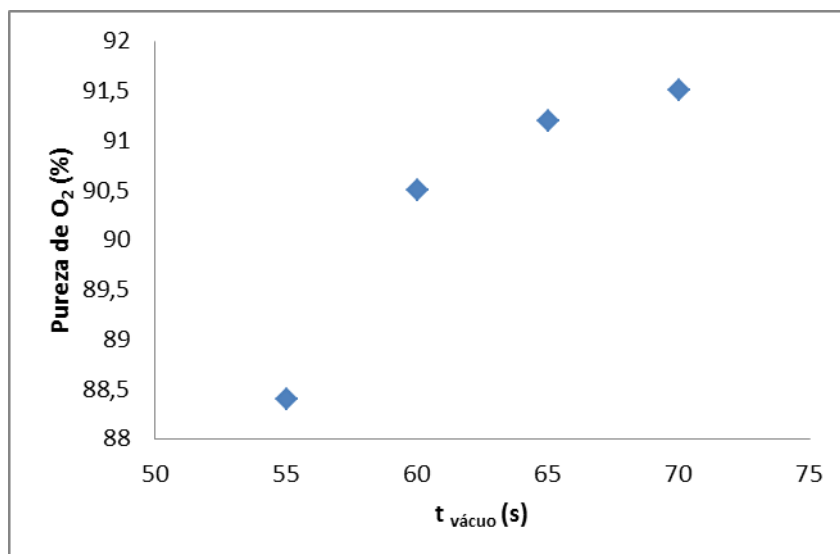


Figura 21 Pureza O_2 em função de tempo vácuo (teste nº 5).

Como pode-se ver no gráfico da figura 21, para tempos abaixo dos 60 s a queda na pureza é bem visível, o que significa que o tempo ideal para etapa de vácuo está compreendida entre 60 e 70 s.

4.4.1.1 Controlo PID

O controlo PID usado é denominado pelo nome controlo por retroacção ou controlo em anel fechado.

O princípio de funcionamento deste tipo de controlo baseia-se na existência de uma variável controlada, neste caso trata-se da pressão na coluna de adsorção. O variador recebe um sinal vindo do vácuostato instalado na coluna e com base nesse sinal o variador faz acelerar, manter ou desacelerar o motor da bomba para atingir o set-point introduzido.

A determinação dos parâmetros do PID foi feita pelo método tentativa e erro. Estes parâmetros poderiam ser estimados com base nas equações características do controlo PID, mas como são desconhecidas as funções de transferências para os ganhos do sistema optou-se pelo método da tentativa e erro.

Os melhores resultados para os parâmetros PID usados para poder ajustar as pressões de operação pretendidas estão apresentados na tabela 11. Estes parâmetros são diferentes para cada uma das etapas como pode-se ver na tabela 11.

Tabela 11 Parâmetros PID normalizados para as etapas de pressão e vácuo.

Etapas \ parâmetros	P (-)	I (-)	D (-)
Pressão	33	66	0
Vácuo	264	3300	0

Perante os parâmetros usados para cada uma das etapas e com base na equação PID, equação 20, conclui-se que estamos perante um controlo proporcional integral (PI) e não um controlo proporcional integral derivativo (PID).

$$C = K_c \times \left(\delta + \frac{1}{\tau_I} \times \int \delta dt + \tau_D \times \frac{d\delta}{dt} \right) \quad \text{Eq. (20)}$$

O C representa a variável desvio, K_c representa o ganho proporcional o δ representa o erro acumulativo, o τ_I representa o termo integral e o τ_D representa o termo derivativo.

Estamos perante um controlo PI e não PID porque o termo derivativo (D) é zero. Usou-se um valor de τ_I elevado na etapa do vácuo, consequência do também elevado ganho proporcional usado também nessa etapa. Quando o ganho proporcional é elevado faz aumentar o erro persistente e o uso de um valor elevado do τ_I atenua-o [35].

Para além destes parâmetros usados foram testados outros (apresentados nas tabelas 17 e 18) cujos resultados não conseguiriam dar respostas ao pretendido.

5 Análise económica

Os factores que determinam a viabilidade de unidades de geração de oxigénio por VSA são os custos de investimento inicial, custos de manutenção e operação. A análise económica permite estimar a rentabilidade do investimento por conseguinte o grau de atractabilidade para potenciais clientes em relação a outras alternativas.

Na tabela 12 estão apresentados os elementos constituintes da unidade VSA de demonstração e os custos foram ocultados por motivos de confidencialidade.

Tabela 12 Custo do investimento inicial para um sistema de VSA.

Material	Quantidade (kg ou unidade)	Preço € (s/ IVA)
Permutador de calor	1	-
Válvulas borboleta com atuador	5	-
Flanges DN50	10	-
Bomba de vácuo	1	-
Coluna de adsorção	1	-
Adsorvente	-	-
Variador de frequência	1	-
Esferas de cerâmica	-	-
Tubagens e conexões	15	-
Bomba de água de recirculação	1	-
Redutor de pressão	1	-
Reservatório de produto	1	-
Válvula anti-retorno e agulha	3	-
Chiller	1	-
Skid	1	-
Total de investimento inicial		35 974

O custo de investimento inicial que este projecto apresenta é de 35 974 €. Este valor representa o somatório do custo de cada elemento constituinte da unidade.

Em seguida prosseguiu-se com a determinação dos custos de manutenção, que são os custos necessários para manter o bom funcionamento instalação ao longo dos anos. Todos os custos de manutenção necessários estão apresentados na tabela 13. Estes custos foram calculados com base no tempo de vida dos diversos componentes.

Tabela 13 Custo de manutenção do VSA.

Material	Preço € · ano ⁻¹
Adsorvente (cada 8 anos)	-
Válvulas (cada 2 anos)	-
Bomba de vácuo	-
Custo total de manutenção	1368

A unidade de VSA apresenta um custo de manutenção anual de 1368 € por ano.

Por último determinou-se custo de produção de oxigénio no VSA de demonstração. Conhecendo a potência média absorvida pela bomba durante um ciclo completo de produção, que é de 5,66 kW, o que representa um consumo por cada metro cúbico de 0,858 kWh para um caudal de produção de 110 L · min⁻¹ e uma pureza de 90 %. Assumindo um custo de electricidade de 0,10 €/kWh chegamos a um custo de 0,086 €·m⁻³ de oxigénio.

$$C_{prod\ de\ O_2} = \frac{5,66\ kW}{110\ L \cdot min^{-1}} \times \frac{1\ h}{60\ min} \times \frac{1000\ L}{1\ m^3} \times \frac{0,10\ €}{kWh} = \quad Eq. (21)$$

$$= 0,086\ € \cdot m^{-3}$$

Fez-se um estudo comparativo entre um sistema de geração do tipo VSA desenvolvido com um sistema de geração do tipo PSA que produz praticamente a mesma quantidade de oxigénio. Com este estudo comparativo pretende-se saber qual deles é melhor solução para o cliente quando o oxigénio pretendido é para baixa pressão.

O sistema de PSA para produção de oxigénio usado para comparação com a unidade VSA de demonstração apresenta um custo de investimento inicial de 21 716 €. O valor total do investimento inicial corresponde à soma dos custos dos elementos constituintes do mesmo.

Na tabela 14 estão apresentados as matérias constituintes da unidade PSA de demonstração e os custos foram ocultados por motivos de confidencialidade.

Tabela 14 Custo do investimento inicial para um sistema de PSA.

Material	Quantidade	Preço € (s/ IVA)
Compressor 15 kW	1	-
Secador frigorífico	1	-
Filtros	3	-
PSA OXY70	1	-
Reservatório de entrada 750 L	1	-
Reservatório de saída 1500 L	1	-
Total de investimento inicial		21 716

Como se pode ver o custo de investimento inicial a ser feito para produzir um gerador do tipo VSA é superior ao investimento feito na construção de um gerador do tipo PSA, o que já era de esperar visto que além da dimensão global da instalação ser superior por operar a baixa pressão o preço dos blower também é superior ao dos compressores. Toda a literatura e artigos consultados mostravam este facto[36].

Falando agora nos custos de manutenção, o cenário muda de figura, custos anuais manutenção anual para uma unidade VSA é quase 2 vezes menor que o custo de manutenção para um sistema de PSA.

Os custos de manutenção de para o sistema PSA estão apresentados na tabela 15.

Tabela 15 Custo de manutenção para um sistema de PSA

Material	Preço € · ano ⁻¹
Adsorvente (mudança a cada 4 anos)	-
Válvulas	-
Silenciadores	-
Filtro	-
Compressor	-
Outros	-
Custo total de manutenção	2980

O custo de produção do oxigénio para o PSA foi feito seguindo o mesmo raciocínio usado no cálculo do sistema VSA. O consumo por cada metro cúbico de oxigénio é de 1,019 kWh · m⁻³ e

o caudal de produção é de $6,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, conclui-se que o custo é de $0,15\text{€} \cdot \text{m}^{-3}$. Foi calculado usando a equação número 21.

Fez-se o somatório dos três custos para cada um dos sistemas e representou-se graficamente essa variação num período de 10 anos, figura 22.

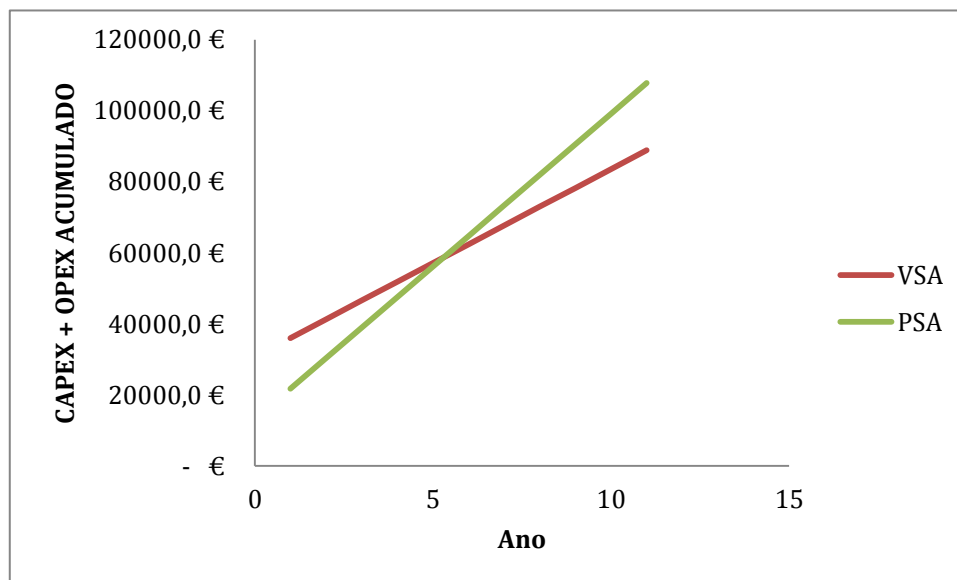


Figura 22 Custos de investimento e operação acumulados ao longo de 10 anos.

Conclui-se através da comparação entre o somatório dos custos que o período de reembolso do sistema do tipo VSA é aproximadamente de 4 a 5 anos. Ou seja, ao fim dos 4 ou 5 anos toda dívida contraída para aquisição deste sistema já está paga, o que é baixo. Ao final de 10 anos o cliente consegue poupar um total de 16929 euros.

6 Conclusões

A produção de oxigénio comercial usando sistemas do tipo VSA de uma coluna apresenta algumas vantagens relativamente aos geradores do tipo PSA ou VSA com duas colunas, tanto ao nível de simplicidade de operação com ou ao nível de redução dos custos de manutenção. Trata-se duma alternativa economicamente bastante viável. Apesar do custo inicial ser elevado face a um sistema de produção de oxigénio do tipo PSA, o tempo de retorno é curto, 4 a 5 anos em comparação com a mesma. Perante a análise económica a 10 anos, a opção por VSA permite uma economia de aproximadamente 17 mil euros para um sistema com capacidade para produzir 6 a 7 m³ · h⁻¹.

Com base no ponto de orvalho para os 110 L · min⁻¹ de oxigénio produzido, conclui-se que é dispensável o uso de qualquer tipo de pré-tratamento para secagem do ar antes de este ser alimentado à coluna de adsorção, uma vez que para a maior parte das aplicações de oxigénio produzido por VSA não requerem ponto de orvalho muito baixo.

O uso duma só coluna de adsorção e um único blower traz inúmeras vantagens como por exemplo, a redução do peso total da instalação, menos custos de manutenção, menor complexidade do processo, menor ocupação de espaço. O uso desta tecnologia permitiria a Sysadvance entrar num outro segmento de mercado com instalações com capacidades de produção de oxigénio entre os 10 a 200 m³ · h⁻¹.

Conclui-se que poderá explorar melhor a etapa de pressurização onde poderá ser usado ar atmosférico através de um bypass ao blower diminuindo desta forma o consumo da electricidade, de 0,889 kWh · m⁻³ para 0,7 kWh · m⁻³ ou 0,6 kWh · m⁻³ o que traduzirá num menor tempo de retorno de investimento.

Conclui-se que quanto mais caro for a electricidade mais vantajosa é uma unidade de VSA. Por exemplo para um custo de electricidade de 12 cêntimo por kWh, o custo de produção de oxigénio terá um aumento de pouco mais de 500 € enquanto num sistema de PSA o aumento é praticamente três vezes mais do que num VSA o que fará baixar o tempo de retorno do VSA para um sistema de PSA.

6.1 Objectivos Realizados

Praticamente todos os objectivos inicialmente traçados foram cumpridos. Desde a construção da unidade VSA de bancada para a realização dos testes preliminares passando pela montagem e pelo arranque da unidade VSA protótipo tal qual se pretendia. A optimização do sistema da unidade protótipo cumpriu-se quase na totalidade. Apesar dos bons resultados

obtidos ainda há margem de optimização para obtenção de oxigénio a um custo mais reduzido.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Durante estes 5 meses em que estive ligado à empresa Sysadvance a fazer estudos de investigação para desenvolver a minha dissertação surgiram algumas limitações. As maiores dificuldades encontradas são as que passo a citar:

- Dificuldade em compreender e desenvolver a programação para o controlo e o funcionamento da unidade de geração do oxigénio desenvolvido, VSA. Este foi das maiores dificuldades encontradas ou se não a maior, pelo facto da linguagem de programação usada CX-Drive trata-se de uma linguagem de um domínio mínimo. Graças ao apoio prestado pelos engenheiros da sysadvance e pelo engenheiro João Silva da *Omron* foi ultrapassado com sucesso;
- A interrupção da fase de teste feita na unidade protótipo, devido ao sobre recarregamento do consumo energético, uma vez que a Sysadvance teria que testar várias máquinas para que estes fossem entregues no prazo limite, antes do final do ano 2013.

Como trabalhos futuros a desenvolver pretende-se:

- Através das conclusões finais chegadas, principalmente em relação à figura 19 que representa a eficiência do gerador, realizar novos testes na unidade para se poder fazer um melhor acerto na optimização do processo;
- Fazer alguns ajustes finais no programa de controlo desenvolvido, para um melhor aproveitamento da pressão atmosférica para as operações de despressurização e pressurização da coluna sem recurso ao blower;
- Optimizar o layout da instalação para que o espaço ocupado pela instalação seja o mínimo possível.

Referências

1. Company, H.C.I.; Acedido em 10-9-13: <http://mol-sieves.com.br/profile/4-1-air-separation.html/123088/0>.
2. Kirk-Othmer, *Oxygen in Encyclopedia Of Chemical Technology*, J.W. sons, Editor 2000.
3. Farndon, J., *THE ELEMENTS Oxygen* M.C. Corporation, Editor 1999.
4. *Engineering ToolBox*. Acedido em 11-9-13: <http://mistupid.com/chemistry/aircomp.htm>.
5. White, S.S.T.R., *VACUUM SWING ADSORPTION FOR AIR FRACTIONATION*, 1981, Air Products and Chemicals'.
6. Reiss, G., *PROCESS FOR THE ADSORPTIYE OXYGEN-ENRICHMENT OF AIR WITH MIXTURE OF CA ZEOLITE A MOLECULAR SIEVES BY MEANS OF VACUUN SWING ADSORPTION* 1991, Bayer Aktiengesellschaft: Germany.
7. Sysadvance. Acedido em 15-9-13: <http://www.sysadvance.com/index.php?id=24>.
8. Academic Archive, I.G.; Acedido em 25-9-13: <http://academicarchive.snhu.edu/handle/10474/1334/browse;jsessionid=CD9A752A432D0E8352849D97AC021292>.
9. MACCONNELL, M.H., *Air Separation Controls*. 2005.
10. Pacific Consolidated Industries, I.; Acedido em 25-9-13: <http://pci-intl.com/index.php>.
11. R.Vinson, D., *Air separation control technology*. 2006.
12. Carreira, S., *Unidades de Geração de Oxigénio por PSA para uso medicinal - plano de implementação e certificação*, in DEQ, 2009, FEUP.
13. Afonso, D., *Produção de N2 ultrapuro por oxidação de H2 sobre catalisador de paládio*, in DEQ (Departamento de Engenharia Química), 2012, FEUP.
14. Skarstrom, C., *METHODAND APPARATUS FOR FRACTIONATING GASEOUS MIXTURES BY ADSORPTION*, 2944617, 1960, Corporation of delaware.
15. Naheiri, T., *VSA GAS CONCENTRATOR USING A REVERSING BLOWER*, 2010, Pacific Consolidated Industries, Inc. : US 0095841.
16. M.Ruthven, D., *Principles of Adsorption and Adsorption process*, 1984.
17. Gerhard Reiss, L.L.P., Burscheid, both of Germany, *OXYGEN ENRICHMENT PROCESS*, 1992, Bayer Aktiengesellschaft.
18. Johannes G.Wijmans, T.C.M., Richard W.Baker, *Gas Separation Process Using Membrane*, 2011, Membrane Techonology and Research, Inc, Menlo Park.
19. Experience, G.I.Q.
20. Kriegel, D.R. *Fraunhofer Institute For Ceramic Thechnologies And Sistems IKSTS*.
21. C.Wankat, P., *Rate-Controlled Separations*, 1990,: ELSIVIER SCIENCE.
22. *Gas At Site*. Acedido em 30-9-13: <http://www.gasatsite.com/oxygen.html>.
23. *Air liquid, monsanto* Acedido em 6-10-13: http://www.br.airliquide.com/pt_BR/quem-somos/onde-estamos.html.
24. SYSTEMS, O.A.N.G.; Acedido em 10-10-13: <http://www.oxyamat.sk/en/applications/>.
25. INDUSTRIES, N.; Acedido em 19-10-13: <http://www.novairindustries.com/generateurs-oxygene-azote/generateurs-d-oxygene/>.

26. Zondlo, S.S.a.J., *Fraction of air by adsorption*, 4013429, 1975, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa.
27. Tomas R.Gaffney, W.P.S., *O₂ VSA PROCESS WITH LOW O₂ CAPACITY ADSORBENTS*, 1993, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa: US.
28. *AIRSIEV® OX19, Product Data Sheet*, CECA, Editor 2013.
29. Yang, R.T., *Adsorbents Fundamentals and applications*, I. John Wiley & sons, Editor 2003.
30. Ferreira, D., *Determinação dos pontos de equilíbrio de adsorção do zeólito (LiX zeochem) para o azoto, oxigenio e árgon a 20 graus*.
, F. LEPAE, Editor.
31. Ferreira, A.M.P.G., *Sistema Adsorativo para Purificação de Hélio- Helisys 20 -*, 2012, FEUP.
32. Boulevard, H., *Oxygen Generation by the Vacuum Swing Adsorption Process (VSA)*. 2001.
33. Barkley, D.H.W.a.P.G., *The Design of Pressure Swing Adsorption Sistem*. 1989.
34. *A Heat Transfer Textbook*, ed. Third edition 2001.
35. Dale E.Seborg, T.F.E.a.D.M., *Process Dynamics and Control*. Vol. Second Edition 2004.
36. David Schneider, B.W.a.B.G., *PSA Versus VSA, Total Cost of Ownership and Energy Efficiency*. 2001.

Anexo 1 Parâmetros estudados durante a otimização do VSA experimental.

Na tabela 16 estão apresentados o estudo de vários parâmetros usado para otimização do VSA da unidade experimental desenvolvida.

Tabela 16 Parâmetros estudados durante a otimização do VSA experimental

Q_{entrada} (L · min ⁻¹)	Q_{prod} (L · min ⁻¹)	$t_{\text{pressurização}}$ (s)	$t_{\text{vácuo}}$ (s)	Factor de ar	Pureza (%)
22	1	24	24	22	46
22	1	36	24	22	49,8
22	1	48	24	22	49,7
22	1	36	48	22	47,7
22	1	36	48	22	47,7
22	1	48	24	22	50,1
21	1	24	24	21	49
13	1	36	24	13	48,2
15	1	36	24	15	46,6
15	1	48	24	15	45,6
10	1	24	24	10	45
25	1	12	24	25	45
25	1	24	24	25	48
30	1	36	36	30	45,5
30	1	24	36	30	45,1
22	1	24	48	22	47,3
20	1	24	36	20	47,3
20	1	12	36	20	47,3
22.5	1	24	72	22,5	58,2
7	1	72	72	7	75
37	2,18	52	54	16,97	94,6
37	2,42	48	54	15,29	93,6

Anexo 2 Parâmetros estudados durante a otimização da unidade pré-série.

Na tabela 17 e 18 estão apresentados os parâmetros estudados durante a otimização da unidade protótipo.

Tabela 17 Parâmetros estudados durante a otimização da unidade demonstração.

Setpoint		Tempo (s)		P (-)*		I (-)*		D (-)*	
Vácuo	Pressão	Vácuo	Pressão	Vácuo	Pressão	Vácuo	Pressão	Vácuo	Pressão
2800	3850	5000	4500						
2800	4000	5000	4500						
2800	4300	5000	4500						
3000	4300	5500	4000						
3000	4300	5500	4000						
3000	4300	5500	4000						
3000	4300	5500	4000						
3000	4300	5500	4000						
3000	4300	5500	4000						
3000	4300	5500	4000						
3000	4300	5500	4000						
3000	4275	5500	4000						
3000	4275	5500	4000						
3000	4275	5500	4300						
3000	4275	5500	3600						
3000	4275	5000	4000						
3000	4275	5500	3750						
3000	4275	5500	3800						
3000	4275	5500	3800						
3000	4275	5500	3700						
3000	4275	5500	4000						
3000	4275	5500	4000						
3000	4275	5500	4000						
3000	4275	5500	4000						
3000	4275	5500	4000						
3000	4275	5500	4000						
3000	4275	5500	4000						
3000	4275	7000	4000						

*Dados confidenciais.

Tabela 18 Parâmetros estudados durante a otimização da unidade pré serie.

Aceleração do motor (s)		Pressão na coluna (atm)*	Vácuo na coluna (atm)*	Pureza (%)
Etapa Vácuo	Etapa Pressão			
8	8			68,5
8	8			68
8	8			68
8	8			84,4
8	8			84,5
8	8			85,7
8	8			86,1
8	8			87,2
8	8			87,2
8	8			88,2
8	8			79,8
6	6			88,2
6	9			87,2
4	10			87,3
2	10			86,6
2	100			85,9
2	100			85,6
2	150			86,7
2	300			87,9
2	344			87,2
2	120			87,2
2	120			87,2
2	120			88,8
2	120			90,4

*Dados confidenciais

Anexo 3 Diagrama de distribuição do tamanho dos poros.

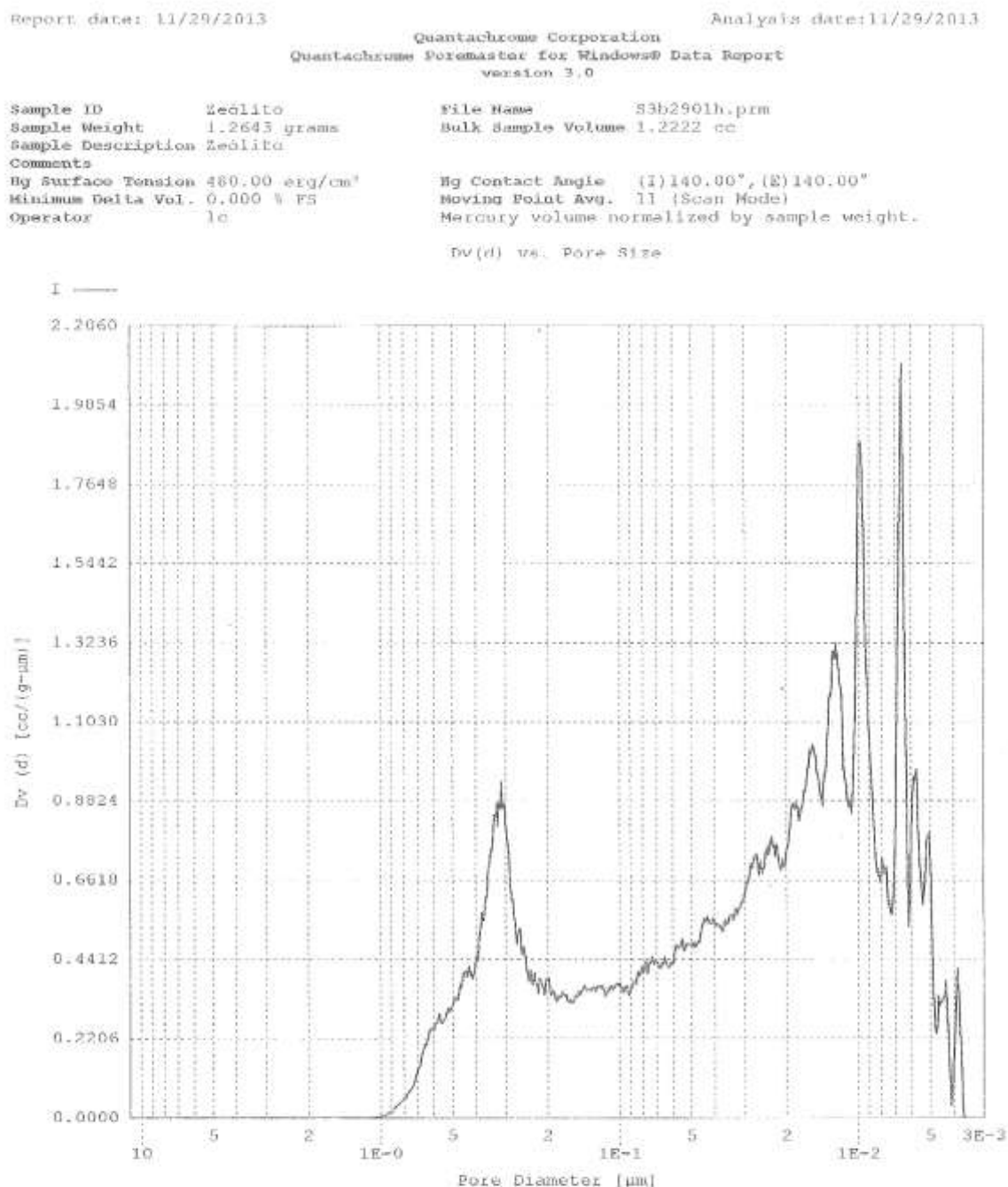


Figura 23 Diagrama de tamanho dos poros.

Anexo 4 Programa de controlo Omron para o sistema VSA de demonstração.

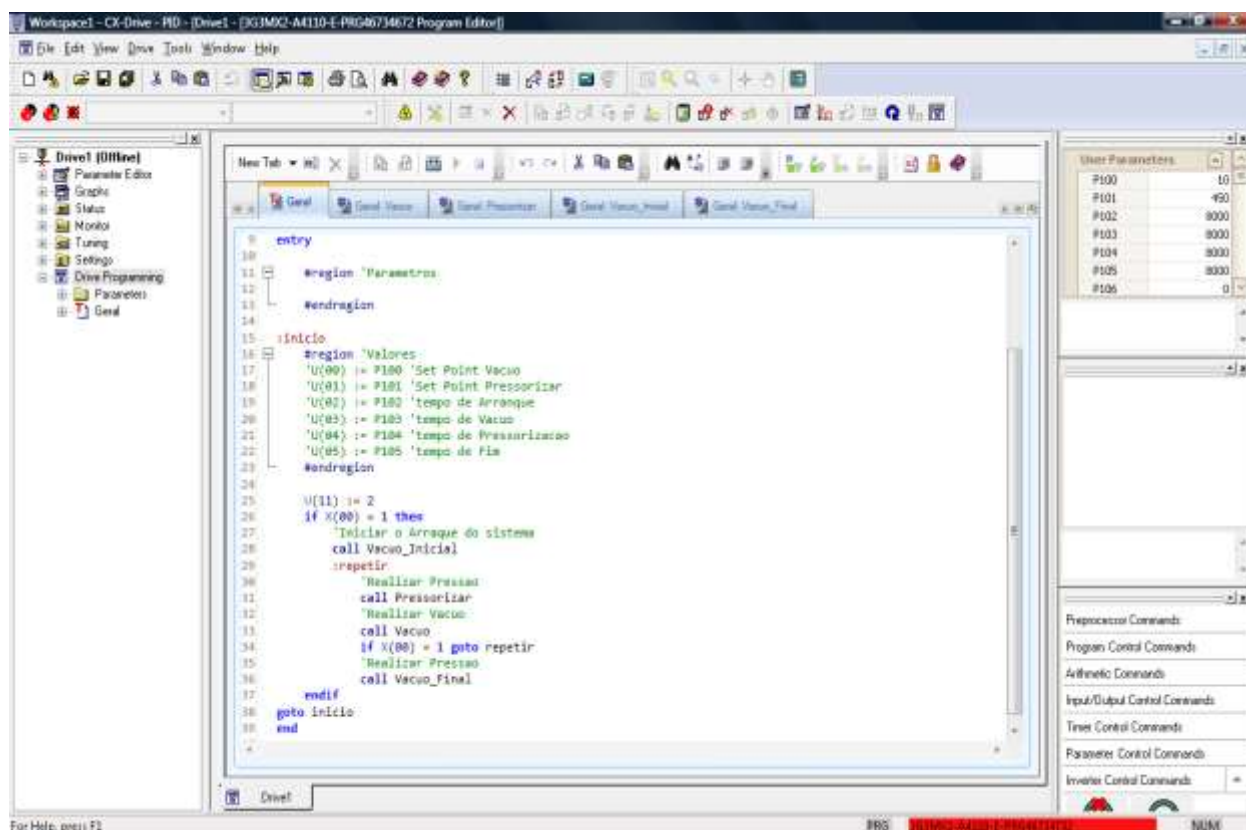


Figura 24 Parte de programa desenvolvido para o controlo do sistema de VSA de demonstração.